N° d'ordre : 12

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Maurice LOUETTE

Licencié ès-sciences

Ingénieur-Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PEROXYDES POLYMÈRES

Peroxyde de DIMETHYL - 2,4 PENTADIÈNE - 1,3

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1961

devant la Commission d'Examen :

MM. R. JACQUEMAIN — Président

R. PERROT, J. BERNARD — Examinateurs

N° d'ordre : 12

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Maurice LOUETTE

Licencié es-sciences

Ingénieur-Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PEROXYDES POLYMÈRES

Peroxyde de DIMETHYL - 2,4 PENTADIÈNE - 1,3

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1961

devant la Commission d'Examen :

MM. R. JACQUEMAIN — Président

R. PERROT, J. BERNARD — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ERSITE
E
ANCON

FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs Honoraires : MM. BAILLAUD R., TOURNEUX, TRILLAT
VINCENSINI

Maître de Conférences Honoraire : M. GRANIER

DOYEN : M. JACQUEMAIN : L.H. - Croix du Combattant 14-18, Serv. milit. vol., O.P.A. - Médaille d'argent d'Ed.Physique, O.M. Santé, Méd. Victoire, C.P.A. - Chimie Appliquée

ASSESSEUR : M. MESNAGE : O.P.A. - Chronométrie -

PROFESSEURS : MM. JULLIEN : L.H. - C.G. (4 citations), Médaille de Verdun (Médaille officielle) O.P.A. - C.P.A. - Zoologie -

TRONCHET : O.P.A. - Chevalier du Mérite Agricole - Botanique -

DUFFIEUX : L.H. - O.P.A. - Chevalier du Mérite Agricole - Physique Générale -

CHATELET : O.P.A. - Mathématiques -

PERROT : O.P.A. - Chimie Générale -

THIRY : Ch.P.A. - Commandeur dans l'Ordre du Nicham-Iftikar - Mécanique -

DREYFUSS : O.P.A. - Médaille Comb.Volont.Résistance - - Géologie et Minéralogie -

THEOBALD : L.H. - O.P.A. - Paléontologie et Géologie Stratigraphique -

CROISOT : Ch.P.A. - Méthodes Mathématiques de la Physique -

DELHAYE : Ch.P.A. - Astronomie -

QUANTIN : O.P.A. - Botanique -

PROFESSEURS SANS CHAIRE

CHALEAT : Chronométrie -

UEBERSFELD : Physique -

BERNARD : Ch.P.A. - Chimie Physique -

RIPPLINGER : Zoologie -

MAITRES DE CONFERENCES

BAILLAUD : Botanique

PHAM MAU QUAN : Mathématiques

POTIER : Ch.P.A. - Cristallographie Physique

RIGAL : Mathématiques

Mme ROZIS : Physique

THIEBAUT : Géologie Minéralogie

REMOND : Chargé d'enseignement de la maîtrise de conférences de chronométrie.

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

Le present travail a été exécuté dans les laboratoires de l' Institut de Chimie de BESANCON sous la direction de Monsieur le Professeur R. JACQUEMAIN.

Que Monsieur JACQUEMAIN qui m'a proposé ce sujet, et qui, malgré ses lourdes tâches m'a toujours conseillé et encouragé trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier Mademoiselle TISSERAND, MM. CERUTTI et MARTINET auprès desquels j'ai toujours trouvé des conseils éclairés et un inappréciable soutien moral.

Je remercie enfin MM. PERROT et BERNARD qui ont bien voulu examiner ce travail.

INTRODUCTION

Parmi les différents types de peroxydes, les peroxydes polymères dérivés des hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées semblent les moins étudiés.

On ne relève dans la littérature que quelques travaux, relatifs surtout aux premiers termes : (butadiène, méthyl et diméthyl butadiène, styrolène). Leurs auteurs se sont principalement efforcés de déterminer des structures, étape essentielle avant l'étude de leur décomposition en radicaux libres.

La présente étude a été entreprise dans le but d'étudier le comportement du diméthyl -2,4 pentadiène -1,3 en présence d'oxygène moléculaire, et de déterminer la structure du peroxyde polymère engendré par la réaction carbure-oxygène.

Le carbure initial a été préparé par R. JACQUEMAIN qui avait déjà remarqué sa facile oxydabilité, et étudié sa vitesse d'oxydation.

Nous verrons successivement :

1° PARTIE : Préparation du diméthyl -2,4 pentadiène -1,3

I - Principe :

- Préparation de l'oxyde de mésityle
- halogènure de méthyl magnésium
- Condensation avec l'oxyde de mésityle
- Préparation du diméthyl -2,4 pentadiène -1,3

II- Partie experimentale :

- Appareillage pour la préparation du diméthyl -2,4 hydroxy -4, pentène -2
- Mode opératoire
- Appareillage pour la préparation du diméthyl -2,4 pentadiène -1,3
- Mode opératoire

2° PARTIE : Action de l'oxygène moléculaire sur le diméthyl -2,4 pentadiène-1,3

- Appareillage
- Mode opératoire

Influence des divers facteurs sur la vitesse :

- Facteurs Physiques : Pression, surface, Rayons U.V. température
- Facteurs Chimiques : milieu anhydre, milieu aqueux, MnO, V_2O_5, Stearate cobalteux, peroxyde.

Propriétés physiques : aspect, solubilité, viscosité, densité, indice, Masse moléculaire, stabilité.

3° PARTIE : Structure du peroxyde

Considérations théoriques

Etude des produits de décomposition thermique

Etude des produits de l'hydrogénation catalytique

Bilan

Etude spectrophotométrique

Conclusion : formules proposées.

4° PARTIE : Etude experimentale

Justification de l'hypothèse initiale

Techniques d'identification des produits de décomposition thermique

- Caractérisation des composés volatils
- Caractérisation des composés solubles dans l'eau
- Distillation du peroxyde

A) Séparation et caractérisation des composés carbonylés à l'état de :

a) dinitro -2,4 phényl hydrazone

b) semi carbazone

B) Séparation et identification de l'acide acétique à l'état

a) d'acétate de benzyl-iso-thio-urônium

Techniques d'identification des produits d'hydrogénation

- méthyl glyoxal, ∝ méthyl acroléine
- diméthyl -2,4 hydroxy 4 pentanal 1

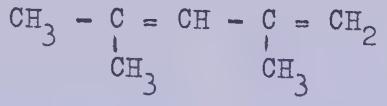
Essais divers

- Préparation du diméthyl -2,4 pentène 3 - Al 1
- Recherche de l' ∝ méthyl acroleine
- Hydrazone de la méthyl 4 pentanone 2

CONCLUSION

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DU DIMETHYL -2,4 PENTADIENE -1,3



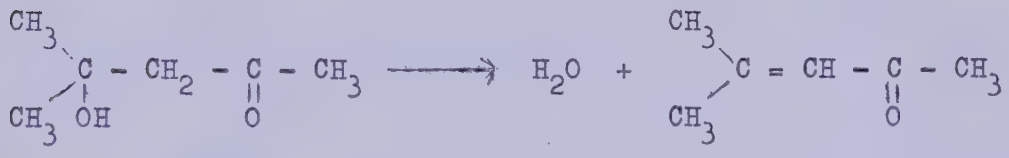
I - PRINCIPE :

Nous avons utilisé la méthode employée par R. JACQUEMAIN (1) qui condense l'oxyde de mésityle avec un halogénure de méthyl magnésium puis déshydrate l'alcool tertiaire formé.

PREPARATION DE L'OXYDE DE MESITYLE :

L'oxyde de mésityle est obtenu par la méthode de BODROUX et TABOURY (2) :

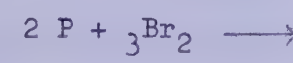
La condensation de deux molécules d'acétone à l'ébullition en présence de carbure de calcium donne un cétol qui subit une crotonisation fournissant l'oxyde de mésityle

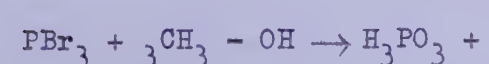


HALOGENURE DE METHYL :

Le bromure donne des rendements supérieurs à ceux donnés par l'iodure malgré une mise en oeuvre un peu plus délicate puisque le bromure de méthyl bout à 4° alors que l'iodure est liquide à température ordinaire (E_{760} = 41°)

Nous avons utilisé surtout le bromure de méthyl préparé extemporanement par action du brome sur le méthanol en présence de phosphore blanc (3)

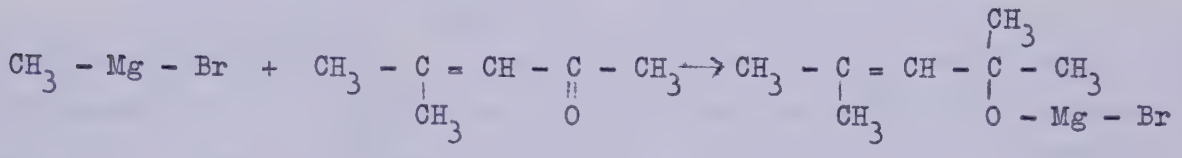


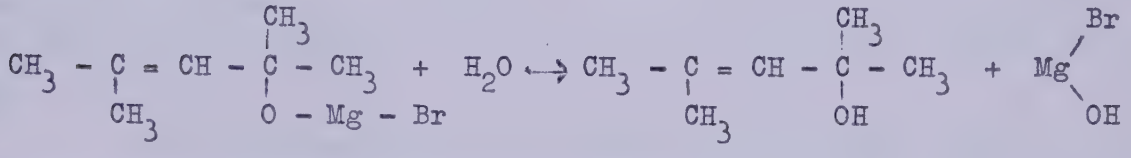


Le bromure de méthyle est envoyé dans un ballon contenant du magnésium et de l'éther anhydre pour former le bromure de méthyl magnésium selon la méthode classique.

CONDENSATION DE L'OXYDE DE MESITYLE AVEC LE BROMURE DE METHYL Mg

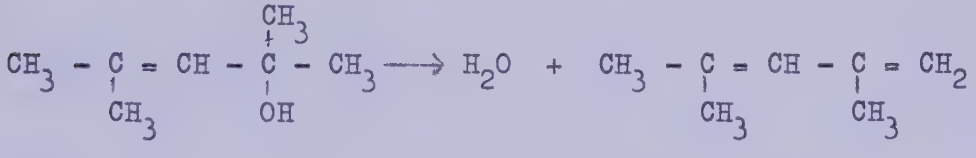
On obtient le diméthyl -2,4 hydroxy -4 pentène -2





PREPARATION DU DIMETHYL -2,4 PENTADIENE -1,3

Comme la plupart des alcools tertiaires le diméthyl -2,4 hydroxy -4 pentène -2 se deshydrate facilement par ébullition prolongée pour donner le carbure à double liaisons conjuguées cherché :



II - MODE OPERATOIRE :

Nous ne décrirons pas la préparation de l'oxyde de mésityle car nous avons employé, sans la modifier, la méthode de BODROUX et TABOURY (2) qui donne de bons résultats :

Le rendement obtenu par nous avec cette méthode est de 42 %, chiffre moyen sur 14 opérations :

APPAREILLAGE POUR LA PREPARATION DU DIMETHYL -2,4 HYDROXY -4 PENTENE -2

Dans un ballon de 1 litre (A) on introduit 125 g CH_3OH
15 g P rouge
10 g P blanc

A une tubulure latérale on adapte une burette contenant 200 g de brome.

Pour vaincre la surpression créée dans le ballon par le dispositif de lavage et séchage du gaz, il est nécessaire d'employer une burette plutôt qu'une ampoule à brome, afin d'avoir une colonne de liquide plus élevée. En fin d'opération, quand la hauteur de la colonne de brome n'est plus suffisante pour permettre l'écoulement du liquide, on verse doucement dans la burette de l'eau pour augmenter la pression à l'écoulement. Le mélange eau - brome est négligeable.

La tubulure centrale est munie d'un réfrigérant suivi d'un dispositif de lavage (qui retient l'alcool entrainé) et de séchage très poussé.

Le gaz sec barbotte dans l'éther anhydre du montage de GRIGNARD après passage à travers une pastille poreuse pour augmenter le contact gaz-solution.

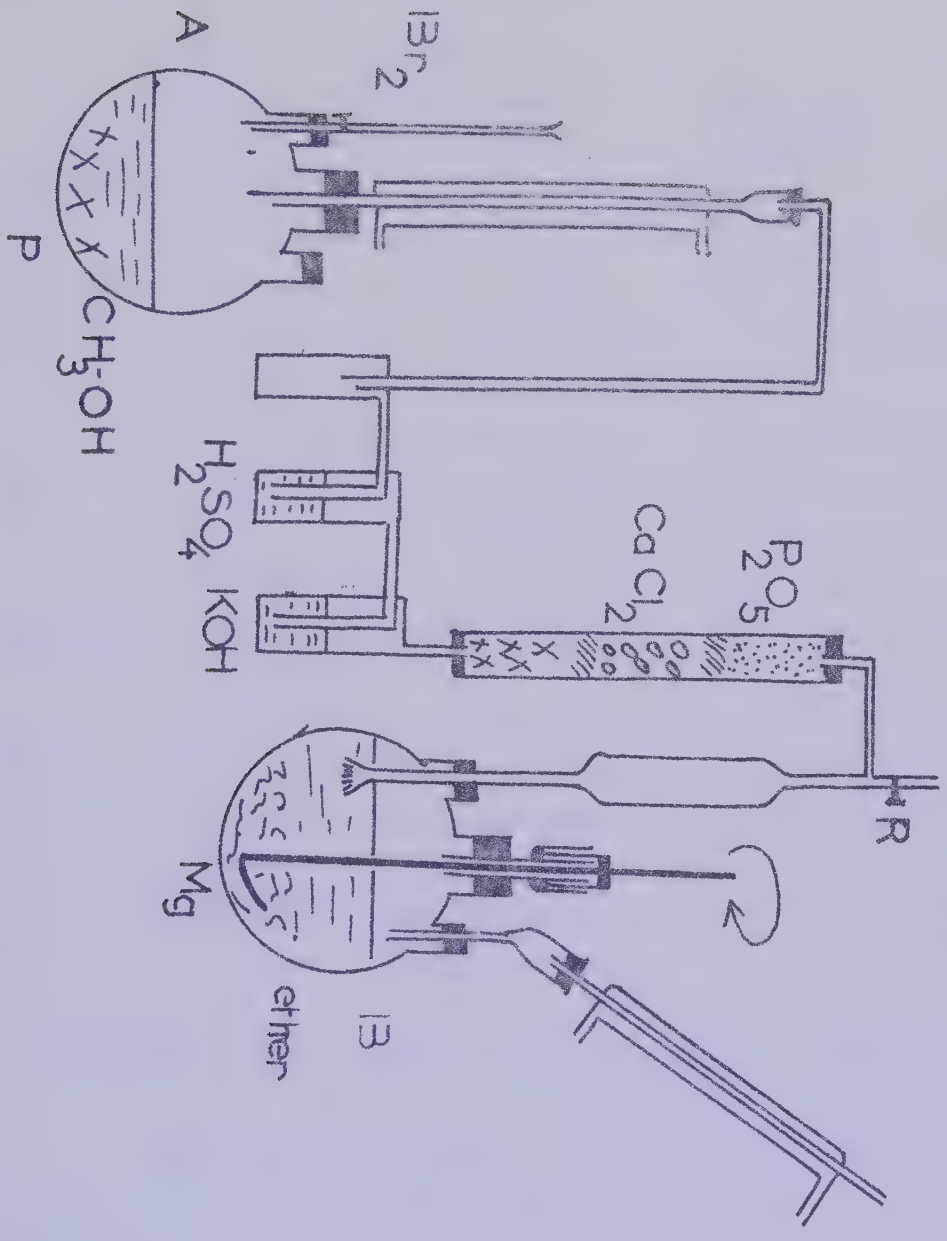
Un flacon de garde anti-retour est placé à l'entrée de l'appareil :
Le ballon B est garni de 20 g de Mg sec
400 cm3 d'ether anhydre

MARCHE D'UNE OPERATION :

Le robinet R etant ouvert on porte l'alcool du ballon (A) à doube ébullition.

On ajoute alors le brome goutte à goutte, en réduisant progressivement le chauffage. Au début le dégagement gazeux est très irrégulier, accompagné d'épaisses fumées ocres, le liquide du ballon est animé de violents soubresauts.

Avec le temps, la réaction devient plus régulière et après 10 minutes le dégagement de $CH_3 - Br$ suit très fidélement l'addition du brome sans chauffage. Il n'y a plus ni fumées ni soubresauts. On ferme alors le robinet R et porte l'éther du ballon B à douce ébullition.


A
Br_2
CH_3OH
P
H_2SO_4
KOH
$CaCl_2$
P_2O_5
R
Mg
ether
B

Après 5 ou 10 minutes l'éther se trouble et prend une teinte violacée qui s'accentue avec le temps. On arrête alors le chauffage et maintient un léger reflux de l'éther par addition plus ou moins rapide de bromure de méthyle.

Quand tout le magnésium a disparu (2 à 3 heures) on entretient un leger reflux par chauffage pendant 1/2 heure.

On laisse alors refroidir puis ajoute 75 g d'oxyde de mésityle goutte à goutte car la réaction est très violente.

(75 g représente un léger défaut par rapport à la quantité théorique mais il faut éviter d'avoir en fin d'opération, de l'oxyde de mésityle n'ayant pas réagi, ce dernier étant très difficilement éliminable par distillation.)

Cette addition demande environ 2 heures. Après la fin de l'addition on entretient par chauffage un léger reflux pendant 1 heure.

On refroidit le ballon dans un mélange glace-sel puis ajoute en 1/4 d'heure 150 cm3 d'eau glacée saturée de NH_4Cl pour dissoudre l'hydroxyde de magnésium. On laisse reposer 12 heures. On recueille la solution éthérée et la séche sur Na_2SO_4.

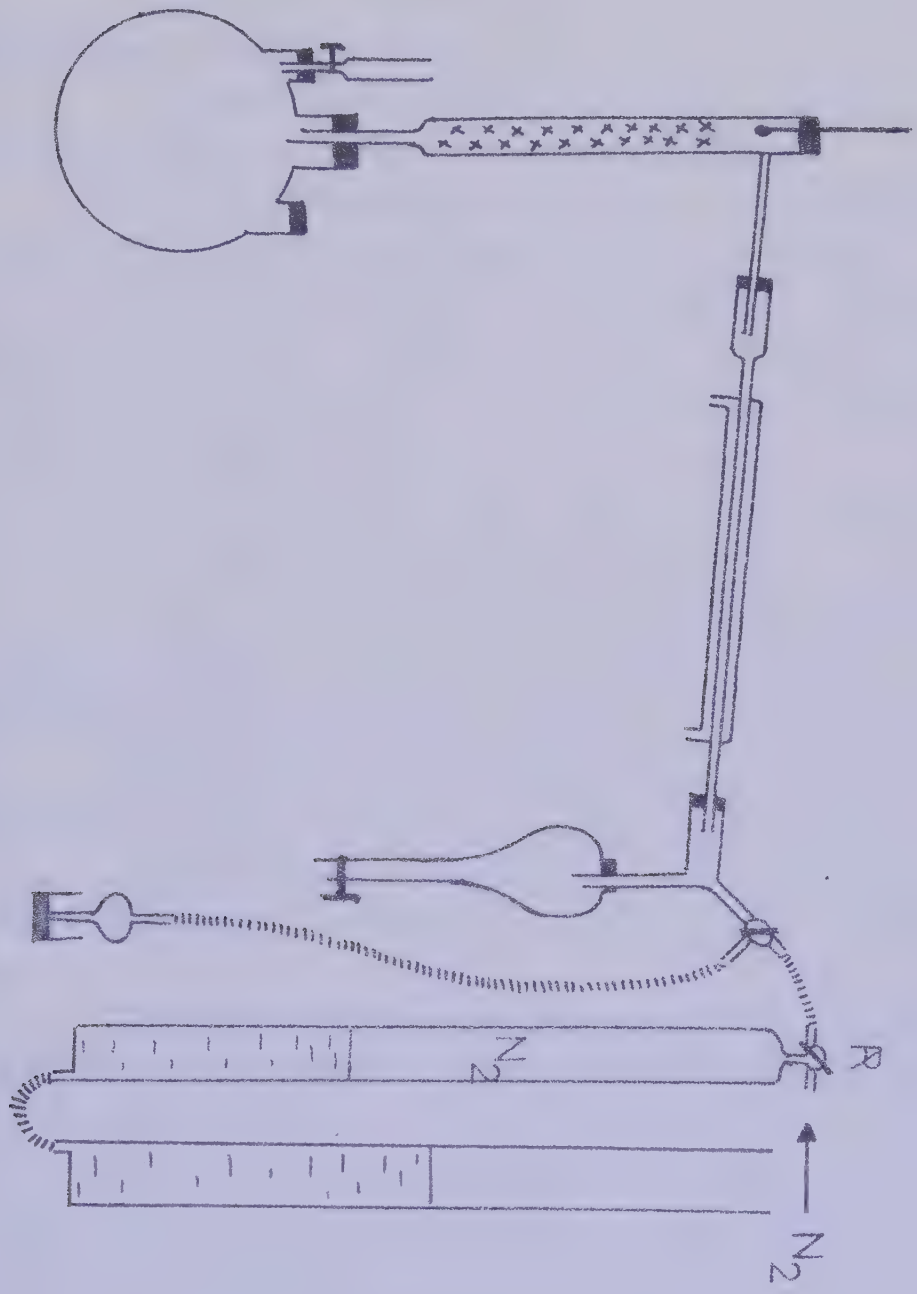
Après séchage (opération que l'on peut très bien remplacer par une simple filtration sur Na_2SO_4), on effectue la deshydratation de l'alcool que l'on vient d'obtenir en solution éthérée. La deshydratation donne naissance à un carbure diénique qui est sensible à l'action de l'oxygéne de l'air, cette action étant en outre catalysée par la lumière. L'appareillage utilisé devra donc fonctionner sous atmosphère inerte et être recouvert de papier noir.

APPAREILLAGE UTILISE POUR LA PREPARATION DU DIMETHYL -2,4 PENTADIENE -1,3

Un ballon de 500 cm3 à 2 tubulures est surmonté d'une petite colonne à rectifier suivie d'un réfrigérant qui est attelé à une tulipe en communication avec :

- une réserve d'azote
- une soupape à mercure
- une ampoule à décanter :

Le ballon est en outre muni d'un entonnoir à robinet.


N2
R
N2

MARCHE D'UNE OPERATION :

On introduit dans le ballon la solution éthérée puis on chasse l'air de tout l'ensemble au moyen d'un courant d'azote.

On place alors le robinet R de manière à mettre le ballon en communication avec la réserve d'azote et la soupape.

Pour éviter toute rentrée d'air on crée une légère surpression d'azote, surpression facilement maintenue par la soupape.

On chauffe le ballon - l'éther distille - Périodiquement on recharge le ballon par l'entonnoir et élimine l'éther par l'ampoule à décanter ceci sans arrêter la distillation et sans provoquer d'entrée d'air. L'alcool s'accumule ainsi dans le ballon.

Quand l'éther ne distille plus, on élève progressivement la température pour chasser les dernières traces.

On fait alors bouillir à reflux pendant 12 heures.

Le liquide du ballon devient jaune brillant. On distille. La température atteint rapidement 76° et demeure constante. On recueille alors un mélange eau-carbure (azéotrope héterogène à 8 % d'eau).

Puis la température monte vers 91-92° avec un nouveau palier. On arrête le chauffage quand le thermomètre dépasse 94°.

Dans l'ampoule on recueille un mélange opalin qui ne décante que lentement (1/2 heure). On élimine la couche aqueuse et recueille le carbure brut.

Ce carbure est de nouveau chauffé à reflux pendant 12 heures, en présence de quelques grammes d'anhydride phtalique, puis distillé. Le palier à 76° est plus court, celui à 92°, plus long.

On effectue autant d'ébullitions à reflux suivies de distillations qu'il est nécessaire pour que le palier à 76° soit supprimé. Quatre à cinq opérations sont nécessaires.

Le carbure ainsi obtenu est séché sur du chlorure de calcium pendant 24 heures, puis sur du sodium en fils, pendant 8 jours.

Il se développe, en présence de sodium, une coloration brune et quelques flocons. On redistille, séche sur du sodium, distille ..... jusqu'à ce que le sodium ne colore plus le carbure.

On conserve le carbure pur et sec en flacons teintés, sous atmosphère d'azote.

Caractéristiques physiques $Eb_{760} = 92°5$ $d^{20°}_{4°} = 0,741$

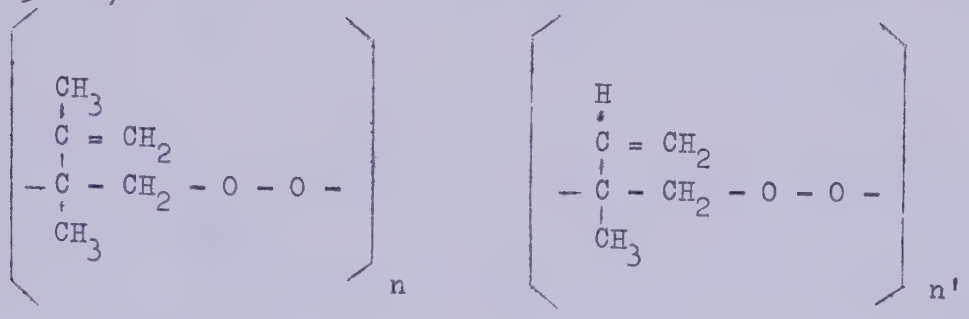
liquide incolore, très mobile, à odeur d'essence de pétrole $N_{20} = 1,4420$.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACTION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SUR :

LE DIMETHYL -2,4 PENTADIENE -1,3

Les hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées fixent l'oxygène moléculaire pour donner des péroxydes polymères. C'est un fait qui semble assez général. Dans la série aliphatique, par exemple, le diméthyl butadiène et l'isoprène donnent des composés pour lesquels on a proposé les formules (4 - 5 - 6)



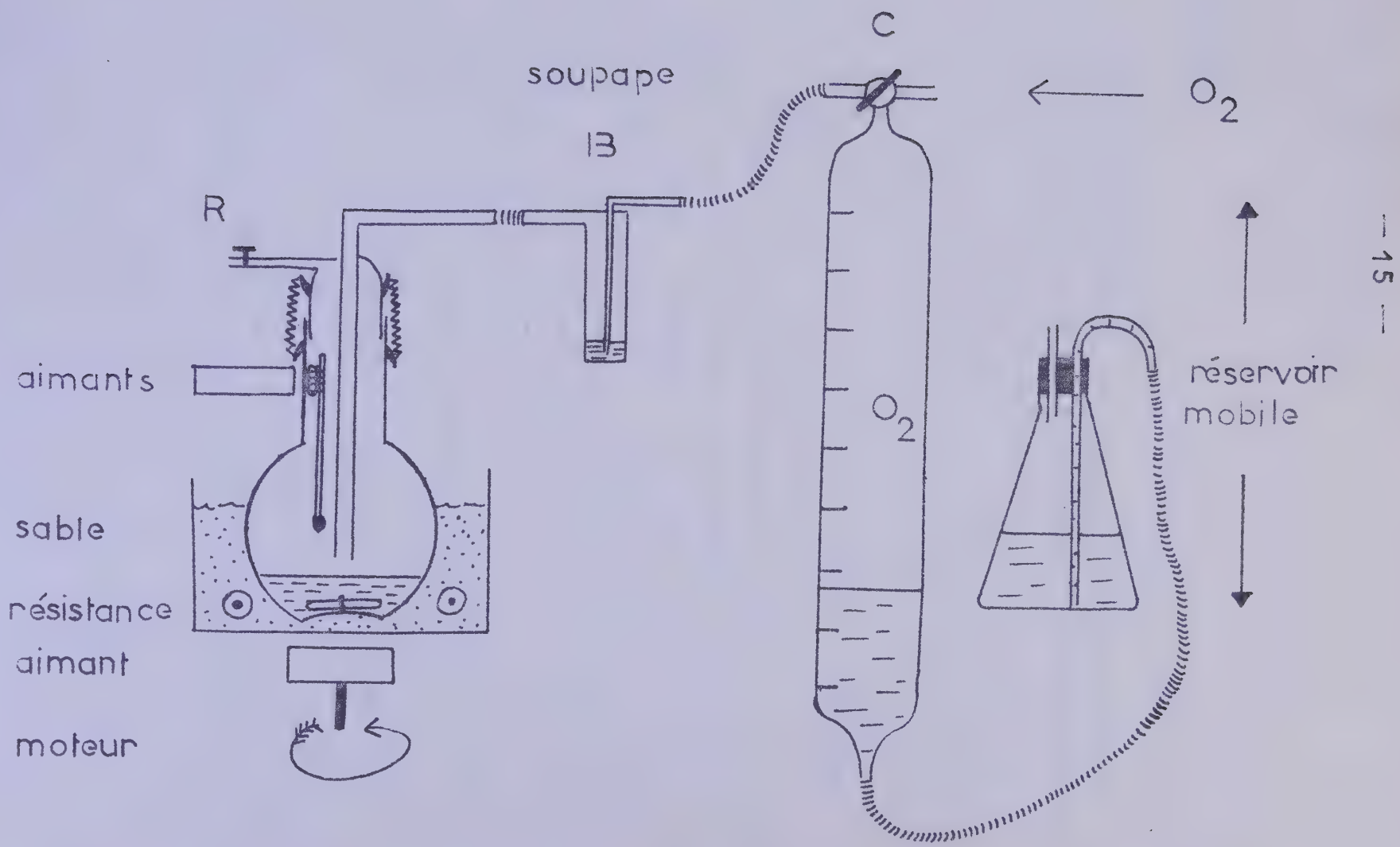
Le diméthyl -2,4 pentadiène - 1,3 semble donner lieu au même phénomène.

En effet : les propriétés physiques du carbure, et en particulier son indice de réfraction, changent rapidement si celui-ci est abandonné quelques jours à l'air ou même simplement dans un flacon en vidange.

Pour matérialiser cette fixation d'oxygène il suffit de retourner un tube plein de mercure sur une cuve à mercure, de chasser celui-ci par introduction d'oxygène, puis d'instiller à l'aide d'un compte-gouttes quelques grammes de carbure.

On abandonne le tout à température ambiante. Après 24 heures, le niveau du mercure commence à s'élever dans le tube et la montée se poursuit pendant un mois environ. Le niveau se stabilise quand la colonne atteint 61 cm à peu près.

Le carbure réagit donc avec l'oxygène moléculaire. Pour étudier le comportement de cette réaction en fonction des conditions expérimentales nous avons réalisé le montage suivant :


C
soupape
B
O_2
R
aimants
O_2
réservoir
mobile
sable
résistance
aimant
moteur

APPAREILLAGE :

L'ensemble se compose :

- d'un ballon de 500 cm3 bouché par un rodage (maintenu par des ressorts) sur lequel sont soudés un tube plongeant jusqu'au milieu du ballon et un deuxième tube muni d'un robinet.

Le rodage est indispensable car le caoutchouc est fortement attaqué avec pollution du milieu réactionnel. D'autre part, le liège qui, lui, résiste bien chimiquement, ne permet pas d'assurer une étanchéïté suffisante pour des durées de réaction dépassant souvent un mois.

Le tube axial permet un balayage efficace de l'atmosphère par un courant gazeux, qui est évacué par le tube à robinet.

Le tube axial est relié à un mesureur d'oxygène par l'intermédiaire d'une soupape à mercure. La pointe de cette soupape plonge à peine dans le mercure. Ainsi, le passage de l'oxygène de la réserve vers le ballon n'est pratiquement pas gêné. Par contre, si un composé volatil (et le carbure en particulier) a tendance à s'échapper du ballon, il se condense sur le mercure. Il suffit alors de plonger la soupape dans un bain-marie pour que le courant d'oxygène le réentraîne vers le ballon.

L'oxygène est contenu dans un réservoir gradué de 2 litres, le ballon peut être chauffé par une résistance contenue dans un tube pyrex noyé dans un bain de sable.

L'agitation est assurée par un barreau aimanté, entrainé par un moteur.

Les prises de température sont faites au moyen d'un thermomètre qu'on peut maintenir suspendu dans le col du ballon au moyen de deux aimants, l'un fixé au thermomètre, l'autre mobile à volonté, à l'exterieur contre la paroi.

MODE OPERATOIRE :

Après mise en place dans le ballon du barreau aimanté, du thermomètre et, éventuellement du catalyseur, on purge l'appareil par un courant d'oxygène. Quand tout l'air a été chassé on introduit une quantité déterminée de carbure en soulevant le bouchon rodé sans arrêter le courant d'oxygène (qui doit être très lent à ce moment-là pour éviter une trop forte évaporation de carbure).

Dès que l'opération est terminée on replace le rodage puis, simultanément, on arrête le courant d'oxygène et on ferme le robinet R.

On porte l'ensemble à la température désirée tout en agitant. La dilatation de l'oxygène dans le ballon fait baisser le niveau de l'eau dans le mesureur et c'est à partir du minimum atteint que sont faites les lectures de volume. On suit la marche de la réaction par le volume d'oxygène absorbé.

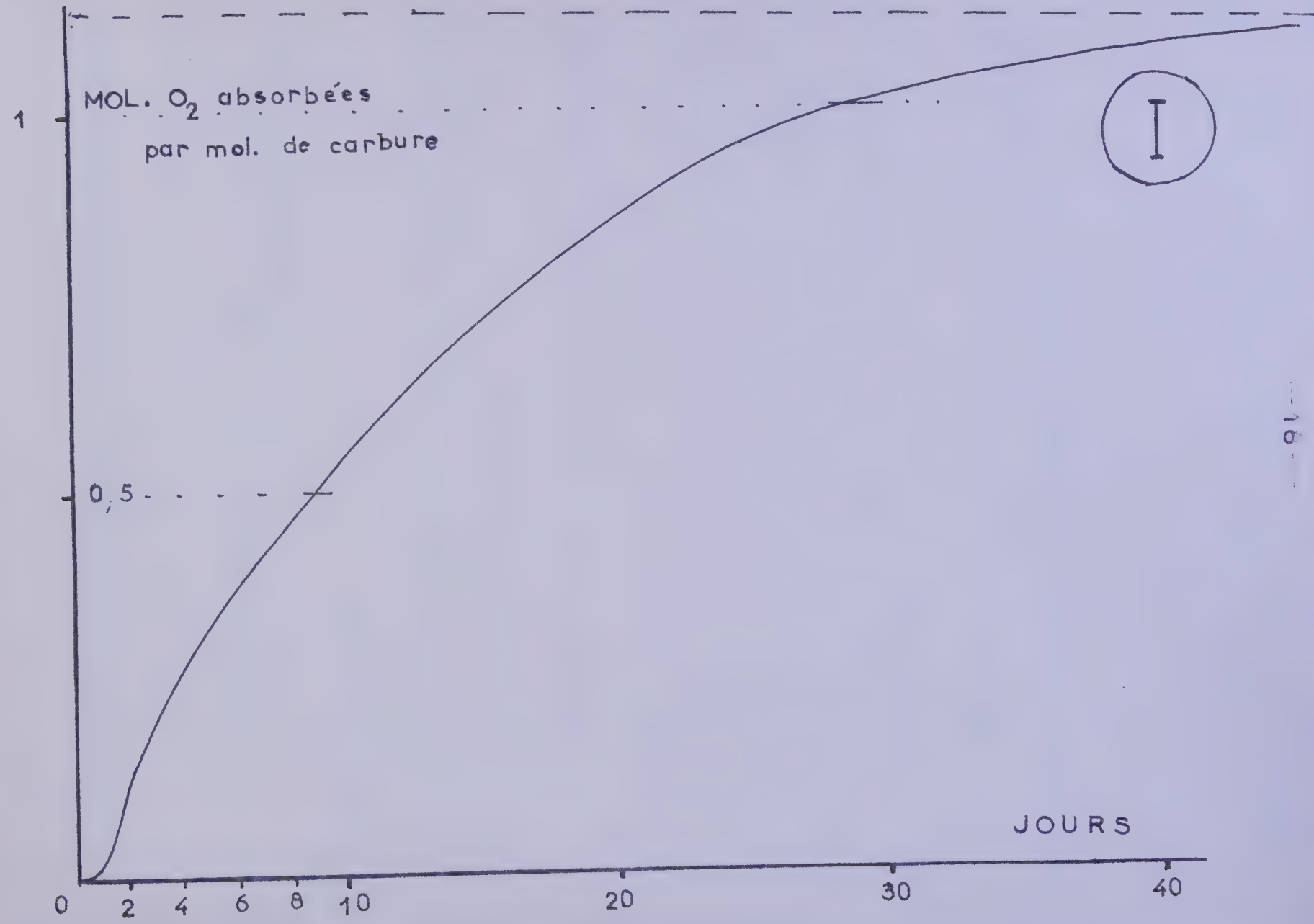
A température ambiante, sans catalyseur, la fixation d'oxygène en fonction du temps est représentée par la courbe I.

L'absorption demarre après une période d'induction d'environ 6 heures. (Nous avons noté à plusieurs reprises des périodes d'induction beaucoup plus longues - 24 heures - en particulier lors de la mise en oeuvre de carbure distillé immédiatement avant son utilisation. Nous avons attribué ce fait à l'absence totale, dans le carbure étudié de peroxyde qui a, comme nous le verrons par la suite, un rôle catalytique considérable).

Après démarrage, l'absorption atteint assez rapidement un régime stationnaire qui se prolonge pendant la majeure partie de la réaction puis décroît lentement.

La fixation d'oxygène correspond, après 40 jours à 1,1 molécule d'oxygène pour 1 molécule de carbure. La réaction est donc lente, et nous avons tenté de l'accélérer en modifiant les conditions opératoires. Nous avons étudié l'influence de divers facteurs, tant physiques que chimiques sur la vitesse de fixation de l'oxygène.

Il est à noter que tous les essais faits dans des conditions déterminées sont parfaitement reproductibles.


MOL. O_2 absorbées
par mol. de carbure
1
0,5
I
JOURS
0
2
4
6
8
10
20
30
40

INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR LA VITESSE DE FIXATION DE L'OXYGENE :

Nous verrons successivement l'influence des:

- Facteurs physiques : Pression, surface de contact, rayons U.V. Température.
- Facteurs chimiques : H_2O, V_2O_5, MnO, stéarate cobalteux peroxyde de diméthyl -2,4 pentadiène -1,3

Facteurs Physiques :

Pression : La vitesse de fixation n'est pas influencée par une variation de pression. Nous l'avons constaté pour des pressions allant de 0,2 à 80 atmosphères.

Surface de contact : La vitesse de fixation est directement proportionnelle à la surface de contact carbure-oxygène. Elle dépend donc de la forme du récipient, mais est totalement indépendante de la quantité de carbure sous cette surface. Le renouvellement de cette surface par agitation est cependant indispensable pour effectuer la condensation dans un laps de temps acceptable. Ainsi 20 cm3 de carbure agités à température ambiante mettent 15 heures pour fixer 70 cm3 d'oxygène, alors que dans un essai tout à fait analogue mais sans agitation, ce même volume n'est absorbé qu'après 3 jours.

R. JACQUEMAIN a montré en outre que la réaction ne s'effectuait pas en phase vapeur (1)

Rayons U.V. : On opère dans un récipient de quartz, plus transparent que le verre aux rayons U.V. La période d'induction est nettement diminuée mais la vitesse peu modifiée.

Température : L'élévation de la température augmentant notablement la vitesse de réaction, nous avons étudié en détail sc son influence.

- l'élévation de température diminue nettement le temps d'induction qui passe par exemple de 6 heures à température ambiante à 10 minutes à 50° Mais cette période d'induction n'a jamais pu être totalement supprimée.

- la vitesse d'oxygénation croît avec la température et passe par un maximum pour 50° environ. Mais, alors que pour des températures inférieures à 40° environ, la vitesse se maintient à peu près constante une fois un certain régime atteint, on note, pour des essais à température plus élevée, un ralentissement d'autant plus précoce et d'autant plus marqué que la température est plus haute.

Nous avons effectué une trentaine d'essais couvrant le domaine de température 10° - 60°. Parmi les courbes obtenues, nous avons retenu 3 essais (18° - 39° - 50°) qui semblent les plus representatifs de l'évolution de la réaction.

A 18° : (courbe I - page 18 et courbe II - page 21)

Le temps d'induction est de 6 à 8 heures. Puis la vitesse prend un régime qu'elle conserve pendant environ 3 semaines.

Ce régime diminue ensuite lentement et après 40 jours, l'absorption quotidienne n'est plus que de 10 à 20 cm3 par jour, volume qui est souvent inférieur aux variations dues à des différences minimes de température dans la réserve d'oxygène. Finalement, en 2 mois, on arrive à fixer environ 4,5 litres d'oxygène pour 20 cm3 de carbure soit en gros, 1,2 molécule d'oxygène par molécule de carbure.

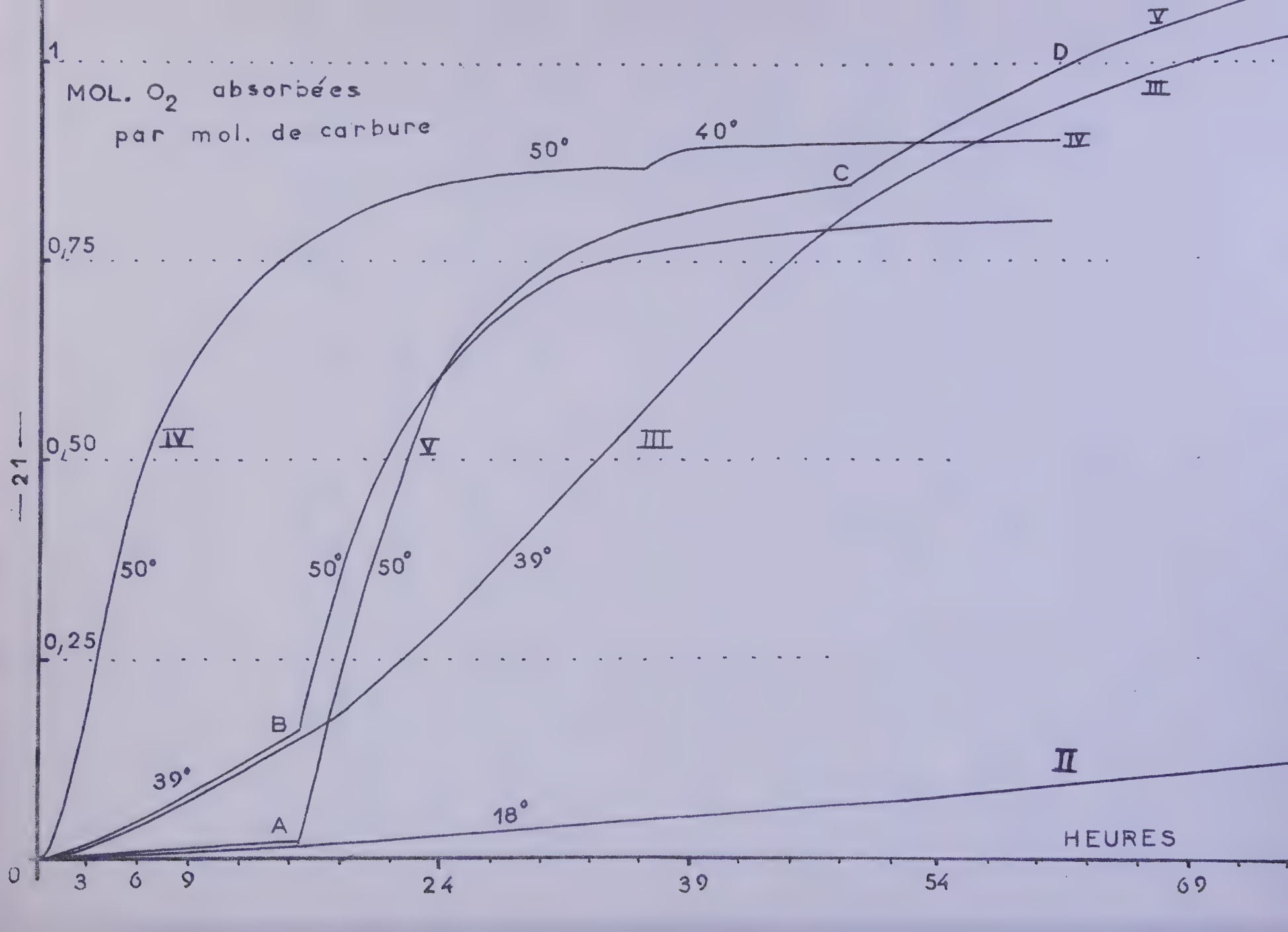
A 39° : (Courbe III - page 21)

La vitesse est nettement augmentée mais on n'atteint pas tout à fait 1,1 molécule d'oxygène par molécule de carbure.

A 50° : (Courbe IV - page 21)

On dépasse difficilement 0,8 molécule d'oxygène par molécule de carbure mais cette limite est atteinte en 20 heures.

N.B. : Les points A sur la courbe II et B sur la courbe III montrent que la vitesse suit assez fidélement les variations de température.


MOL. O_2 absorbées
par mol. de carbure
1
0,75
0,50
0,25
0
— 21 —
50°
40°
50°
50°
50°
39°
39°
18°
IV
V
III
II
A
B
C
D
3
6
9
24
39
54
69
HEURES

REMARQUE : On peut ainsi accélerer ou ralentir à son gré l'allure de la réaction.

A 18°:

La réaction est trop lente pour être d'intérêt pratique, sauf si on veut un péroxyde relativement pur comme nous le verrons par la suite.

ENTRE 39° et 50° :

Elle donne des résultats acceptables.

A 50° :

Température pour laquelle la vitesse est maximum, elle présente le désavantage de se bloquer trop tôt, mais nous avons remarqué qu'en purgeant l'atmosphère du ballon réactionnel par un courant d'oxygène au moment où la vitesse a tendance à diminuer, on donne à la réaction un regain d'activité (voir page 21 : points C et D - Courbe V)

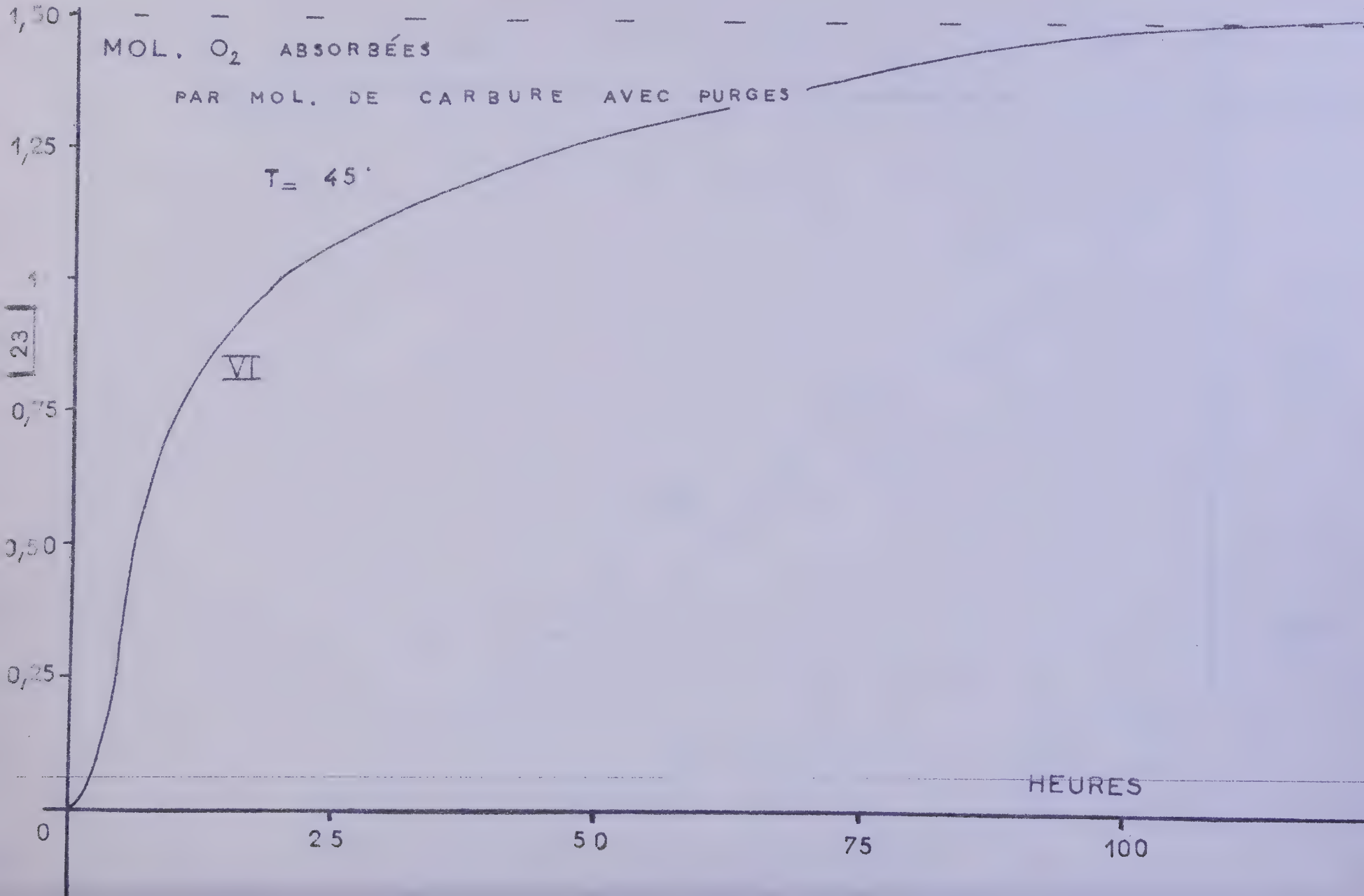
Si donc, à chaque ralentissement on effectue une purge,il est possible de prolonger l'absorption dans de notables proportions,mais cependant, ces balayages de l'amosphère font de moins en moins d'effet et finalement l'absorption devient à peine mesurable après 200 heures (courbe VI) P 23

Le carbure a ainsi fixé environ 1,5 molécule d'oxygène par molécule de carbure. Une telle durée de chauffage n'est pas sans effet sur le mélange réactionnel qui prend une teinte de plus en plus foncée.

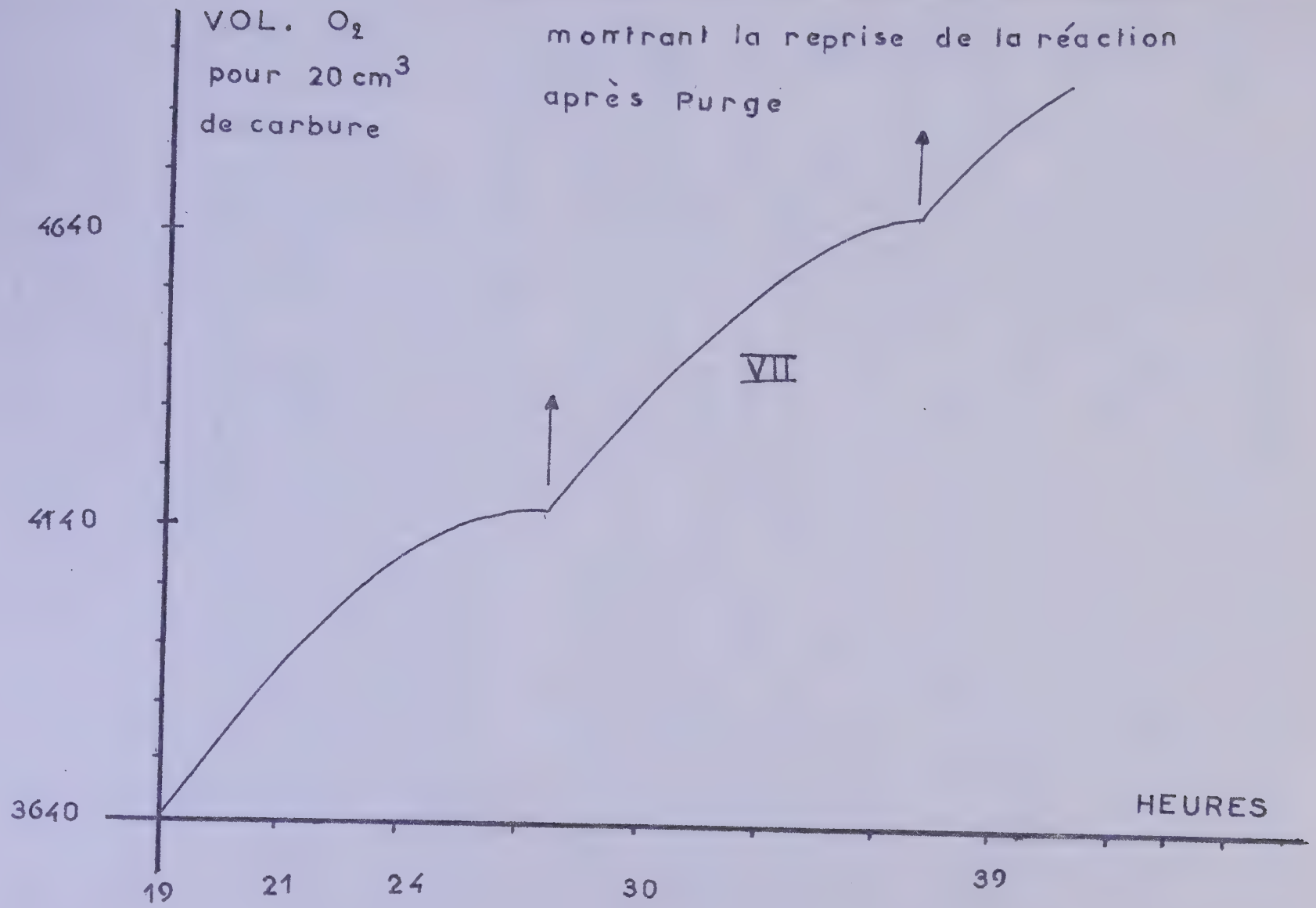
Nous avons été amené à pratiquer cette purge d'atmosphère en constatant, au moment où la vitesse faiblit, la condensation d'un composé volatil sur les parois du ballon.

Ce composé volatil n'est pas du carbure seul, car sa distillation ne devient rapide qu'au moment où la vitesse de fixation d'oxygène décroît. L'analyse de l'atmosphère du ballon nous a révélé la présence d'acétone et d'anhydride carbonique.

Nous ne pensons pas que la vapeur d'acétone puisse à elle seule provoquer une baisse de régime puisque la réaction est indépendante de la pression d'oxygène.


MOL. O_2 ABSORBÉES
PAR MOL. DE CARBURE AVEC PURGES
T= 45°
VI
1,50
1,25
1
0,75
0,50
0,25
0
25
50
75
100
HEURES

Agrandissement d'une partie de la courbe montrant la reprise de la réaction après Purge



En outre, un abaissement de température (sans purge) ne provoque pas une reprise de la vitesse première.

Enfin, nous avons constaté qu'une pruge relance la réaction au moins pendant quelques heures, alors qu'il y a toujours de l'acétone dans le milieu comme on peut le constater par des prélèvements effectués de quart d'heure en quart d'heure.

Quant à l'anhydride carbonique, on peut admettre que son accumulation finit par constituer un matelas gazeux qui isole complètement le carbure de l'oxygène. La purge l'élimine rapidement et totalement et sa reformation bien que certaine, demande peut être plusieurs heures avant de constituer un écran totalement efficace.

Nous avons essayé de fixer l'anhydride carbonique dans l'enceinte même, au moyen d'une solution alcaline placée dans un godet suspendu dans le ballon. Le procédé s'est révelé inéfficace vis à vis de l'anhydride carbonique qui n'est fixé que partiellement, faute, peut-être, d'un contact suffisant.

En outre, les vapeurs du carbure se condensant au contact du godet s'accumulent dans la soude. Après 2 ou 3 jours, le volume de carbure ainsi soustrait à l'action de l'oxygène est appréciable et la mesure du volume d'oxygène fixé n'a plus de sens puisque la masse de la prise d'essai initiale a varié.

Influence des Agents Chimiques :

Milieu anhydre : Tous nos essais ont été effectués avec l'appareillage précédemment décrit et dans lequel l'oxygène est saturé de vapeur d'eau à température ambiante.

Nous avons cependant voulu savoir si la vapeur d'eau ne jouait pas un rôle anticatalytique. Dans ce but, nous avons désséché l'appareil et n'y avons admis que de l'oxygène séché sur anhydride phosphorique.

Nous n'avons noté aucune modification.

Milieu aqueux : On introduit dans le ballon 50 cm3 d'eau et 20 c
de carbure qui s'étend à la surface. On règle l'
agitation de manière à ce que l'émulsion ne soit pas complète mais n'affecte que la surface de séparation eau-carbure.

Le but de cet essai est de tenter de provoquer une extraction par l'eau des produits de décomposition issus de la réaction, produits qu'on supposait être en partie responsables du ralentissement de l'oxydation.

Au début, la réaction a la même allure que lorsque le carbure est seul. Au cours du temps, la densité du mélange carbure-peroxyde augmente comme nous le verrons plus loin, et l'amulsion devient de plus en plus complète. En fin de réaction, le peroxyde ayant une densité supérieure à 1, c'est l'eau qui forme la couche supérieure détruisant le contact peroxyde-oxygène et la réaction s'arrête.

Influence du MnO : MnO a été obtenu par réduction du bioxyde MnO_2 dans un courant d'hydrogène à 500° en présence de traces d'acide chlorhydrique, selon la méthode de St CLAIRE-DEVILLE (7). Le catalyseur, poudre vert pâle, introduit dans le milieu devient progressivement rouge sang, mais aucune variation de vitesse n'est observée quelques soient les quantités employées.

Influence de V_2O_5 : Les quantités utilisées ont varié de quelques milligrammes à 1 gramme pour 20 cm3 de carbure, sans qu'aucune action soit constatée.

Influence du stéarate cobalteux : Le catalyseur ne subit aucune modification apparente et n'a aucun effet sur la vitesse aux concentrations employées (depuis des traces jusqu'à 1 gramme par 20 cm3 de carbure).

Influence du peroxyde de diméthyl -2,4 pentadiene -1,3 : La préso

ce de péroxyde dans le carbure (1% environ) abrège considérablement le temps d'induction qui, vers 40 ou 50°, n'excède pas alors 5 minutes.

Nous avons également remarqué qu'un peroxyde fraichement préparé était, à ce point de vue, plus actif qu'un peroxyde vieux de quelques semaines.

PROPRIETES PHYSIQUES DU PEROXYDE

ASPECT :

Préparé à froid au même à température ambiante le peroxyde est un liquide visqueux, très épais, parfaitement incolore.

Préparé à chaud, il prend très rapidement, pendant sa fabricatio une teinte jaune brillant qui passe ensuite à l'orangé puis au rouge enfin a brun rouge.

Cette coloration n'est pas due à une absorption sélective mais à un étalement des bandes d'absorPtion vers le visible comme nous le verrons dans l'étude spectrophotométrique. (Page 63)

SOLUBILITE :

Le peroxyde est totalement insoluble dans l'eau. Il est miscible en toutes proportions aux solvants organiques usuels. Dans l'acide acétique, il se forme un louche blanchâtre, si l'acide est étendu de plus de 30 % d' eau.

VISCOSITE :

La viscosité apparente du mélange carbure-peroxyde en cours de préparation augmente continuellement quand on opère à froid. En fin d'opération le peroxyde n'est plus assez fluide pour être retiré du ballon réactionnel par écoulement, par contre, si la préparation se fait à chaud, la viscosité du mélange semble passer par un maximum puis décroître.

Les résultats qui sont donnés par la suite sont relatifs à un péroxyde, résultant de la fixation de 1 molécule d'oxygène par molécule de carbure à température ambiante. Ils ne sont ici donnés qu'à titre d'ordre de grandeur, car il nous a été impossible de préparer un composé parfaitement défini.

DENSITE :

La densité moyenne à 20° par rapport à l'eau à 4° est de 1,04

INDICE :

Une centaine de déterminations nous ont donné des résultats compris entre 1,4870 et 1,4920 à 20°. L'indice le plus élevé a été

$$n_D^{18°5} = 1,4950$$

Nous avons tracé une courbe des indices en fonction du volume d'oxygène absorbé. Cette courbe est bien reproductible et linéaire, tant que la quantité d'oxygène fixée est inférieure à 1/3 de molécule environ par molécule de carbure. L'extrapolation de la partie initiale linéaire donne :

$$n_D^{19°2} = 1,4865$$

Si on conserve le peroxyde dans un dessicateur à vide, son indice s'élève en quelques jours jusque vers 1,4900 à 20°.

MASSE MOLECULAIRE :

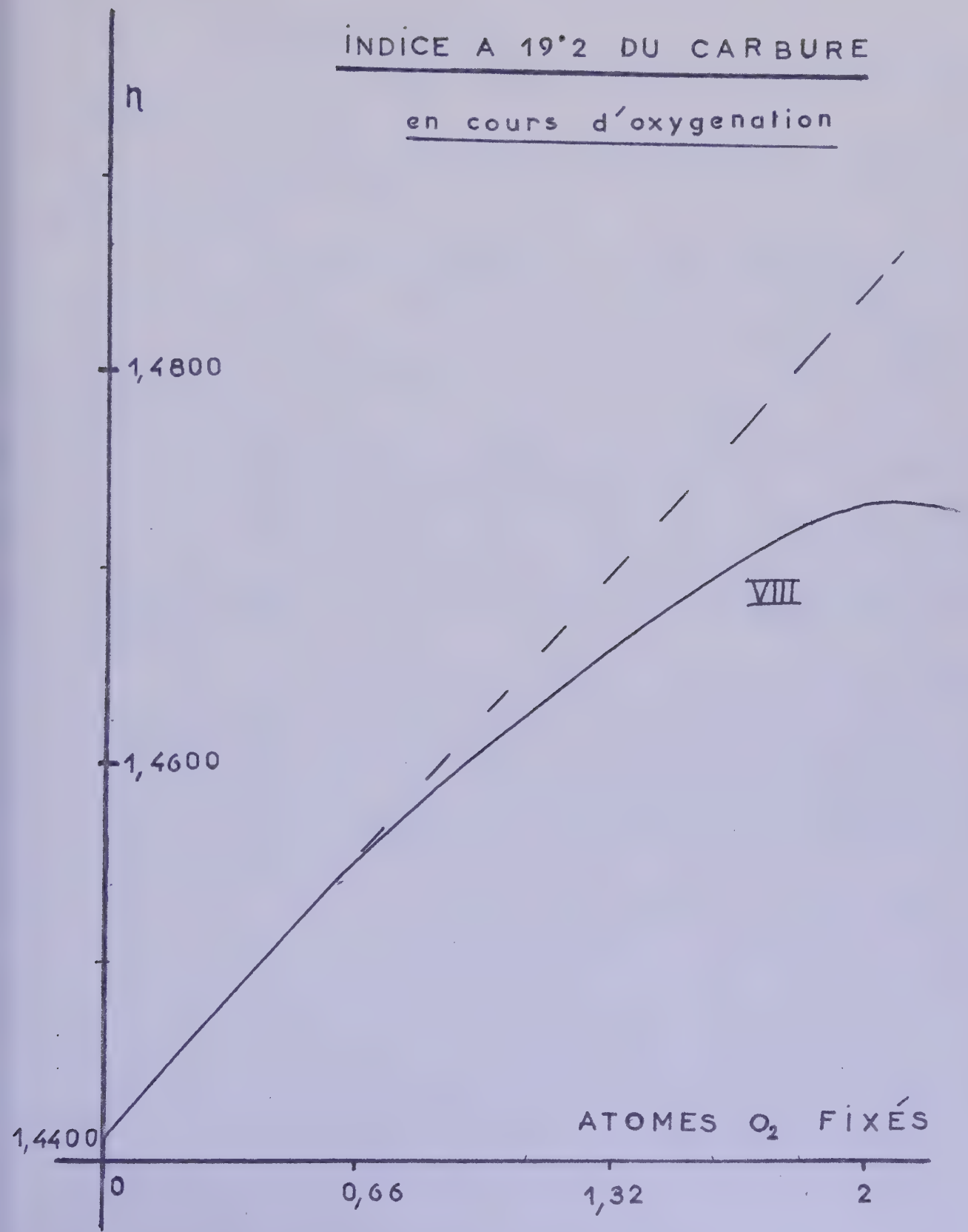
Nous avons opéré par cryométrie dans le benzène : les prises d'essais sont de l'ordre de 200 à 300 mmg. Le poids du benzène d'environ 25 g. Dans ces conditions, l'abaissement du point de congélation du mélange est d'environ 0°2.

Nous avons trouvé des masses moléculaires comprises entre 400 et 500.

Le motif monomère à 1 molécule oxygène par molécule de carbure d'a une masse M = 128

Le motif monomère a 2 molécules oxygène par molécule de carbure d'a une masse M = 160

En prenant comme masse moléculaire 500 nous arrivons dans le premier cas à un polymère à 4 motifs et dans le deuxième cas à un polymère à 3 motifs.


INDICE A 19°2 DU CARBURE
en cours d'oxygenation
n
1,4800
1,4600
1,4400
VIII
ATOMES O_2 FIXÉS
0
0,66
1,32
2

STABILITE DU PEROXYDE :

Conservé à l'air, à température ambiante le peroxyde devient de plus en plus visqueux.

Sa couleur, son indice, sa masse moléculaire ne varient pratiquement pas. Il détonne plus séchement sous l'influence d'une élévation brutale de température.

Additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, il est le siège d'une violente décomposition et noircit en bouillonnant.

Soumis à un entrainement à la vapeur d'eau, il se décompose très lentement sans dégradation brutale. Mais il faut une telle quantité d'eau pour opérer cette décomposition qu'il est impossible d'utiliser les solutions obtenues. Elles sont beaucoup trop diluées.

Soumis à une distillation directe à feu nu, il se comporte de deux façons, selon son degré d'oxygènation.

1°) : Un péroxyde ayant absorbé moins d'une molécule d'oxygène par molécule de carbure explose dès que le carbure libre a distillé. Si on veut éviter cette explosion, il faut chauffer très progressivement au bain d'huile.

2°) : Un péroxyde ayant absorbé plus d'une molécule d'oxygène par molécule de carbure peut être chauffé directement, et celà avec d'autant moins de risque que son oxygénation a été plus poussée. Nous expliquons cette anomalie apparente par le fait que plus un peroxyde est suroxydé plus il contient de produits de décomposition qui catalyseraient la décomposition lente par chauffage.

TROISIÈME PARTIE

STRUCTURE DU PEROXYDE

CONSIDERATIONS THEORIQUES :

L'action de l'oxygène moléculaire sur les carbures diéniques conjugués a déjà été étudiée, et differents chercheurs ont montré que la réaction donnait naissance à des peroxydes polymères. Parmi les composés les mieux étudiés on peut citer le butadiene et le dimethyl butadiène.

A - BUTADIENE :

HANDY et ROTHROCK (8) ont étudié le péroxyde de butadiène. Ils obtiennent, par action de l'oxygène moléculaire à 80° sur le butadiène un liquide sirupeux, jaune pâle.

L'analyse élémentaire de ce produit donne des résultats variables montrant les difficultés que ces chercheurs ont rencontrées pour préparer un produit pur. Ils peuvent cependant lui attribuer une formule brute moyenne $C_4H_6O_2$ ce qui correspond à la fixation d'une molécule d'oxygène par molécule de carbure.

La cryométrie du composé dans le camphre, donne une masse moyenne de 750 : soit : $(C_4H_6O_2)_8$ ou $_9$

Ils attribuent à ce composé 2 formules développées :

$$A \left[- O - O - \underset{\displaystyle CH_2 = CH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \right] n \quad \text{et} \quad B \left[- CH_2 - CH = CH - CH_2 - O - O - \right] n$$

Ces résultats sont déduits des produits récupérés après décomposition thermique ou hydrogénation catalytique.

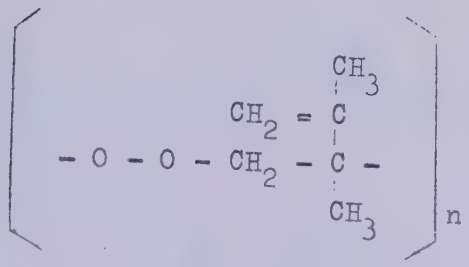
Par décomposition thermique, ces auteurs trouvent du formol et de l'acroleïne, le rendement étant inférieur à 20 %.

$$- O - \boxed{O - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2 = CH}{\underset{|}{CH}} - O} - O - \underset{\displaystyle CH_2 = CH}{\underset{|}{CH_2}} - CH_2 - CH -$$

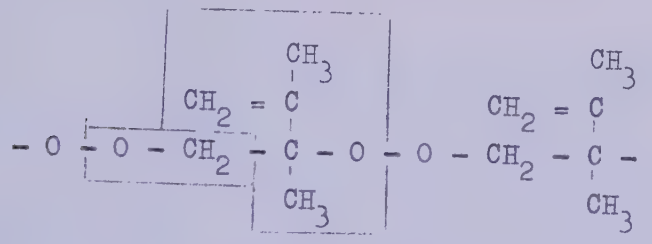
Par hydrogénation catalytique sous pression ils obtiennent
du butane diol -1,2 (correspondant à la formule A) environ 17 %
du butane diol -1,4 (correspondant à la formule B) environ 20 %

B : DIMETHYL BUTADIENE :

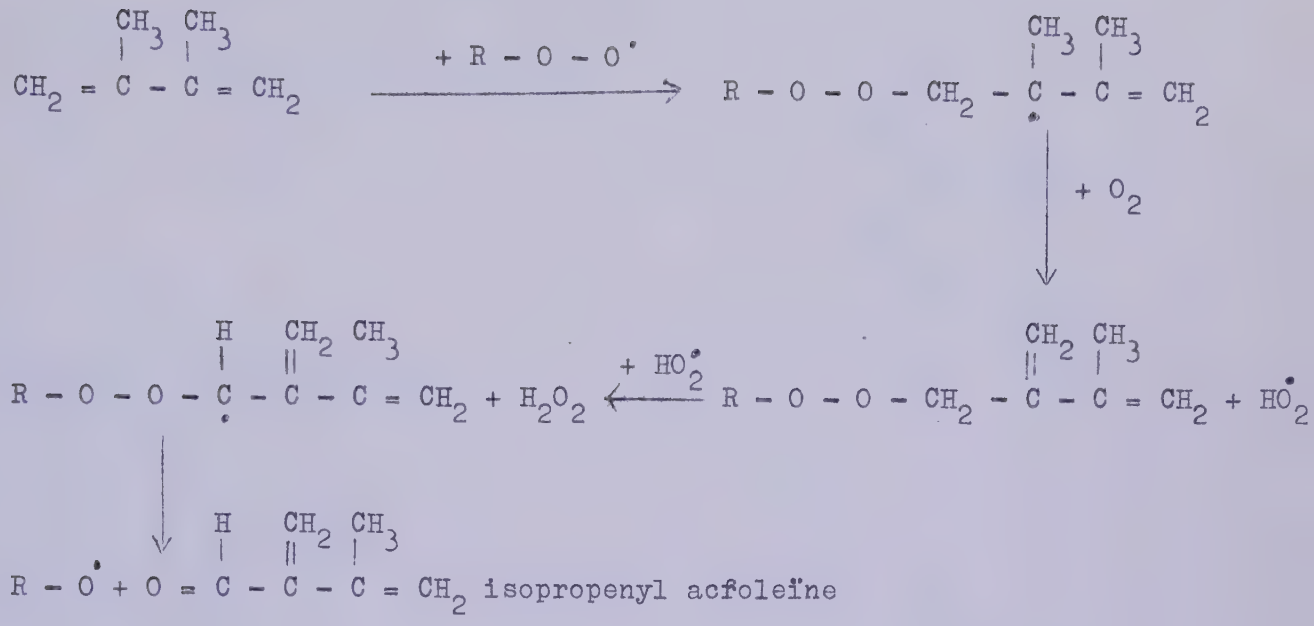
BODENDORF (4) KERN (5) puis KAWAHARA (6) ont successivement étudié le péroxyde engendré par action de l'oxygène sur le diméthyl butadiène et tous trois attribuent à ce composé la formule :



En effet, les produits de décomposition thermique de ce péroxyde sont surtout constitués de formol et d'isopropényl méthyl cétone



Cependant, KAWAHARA trouve en plus des produits précédents du diméthyl glyoxal dont il n'explique pas l'origine et de l' ✓ isopropenyl acroleïne pour laquelle il propose le processus de formation suivant :



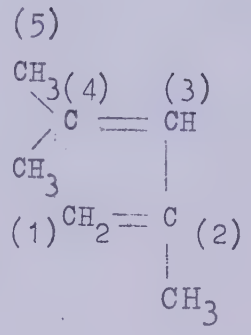
Pour obtenir ces produits volatils, KAWAHARA fait tomber goutte à goutte le péroxyde sur une paroi à 150°.

Chaque goutte explose au contact de la paroi chaude et les gaz engendrés sont entrainés par un coufant d'azote, récupérés, séparés et caractérisés.

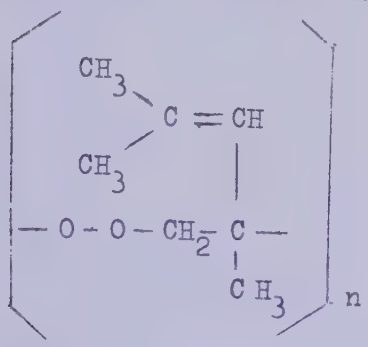
Les produits volatils ainsi obtenus représentent 8 à 12 % de la masse de péroxyde traitée.

D'après ces travaux,par analogie, on peut imaginer pour le péroxyde que nous étudions les formules suivantes :

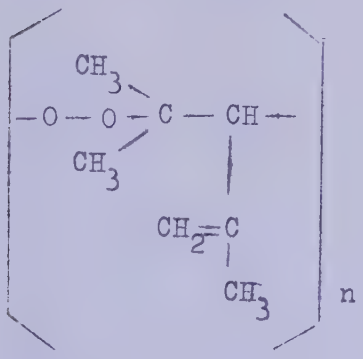
Etant donné le carbure :



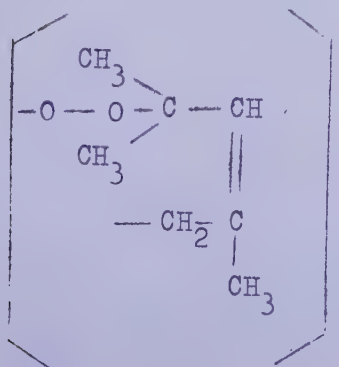
Formule 1 : Addition en 1,2



Formule 2 : Addition en 3,4

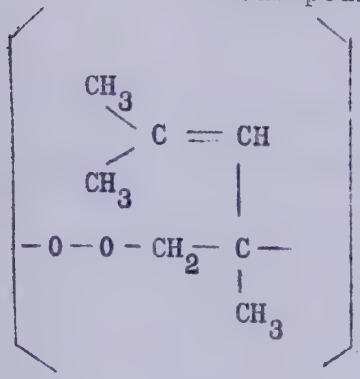


Formule 3 : Addition en 1,4

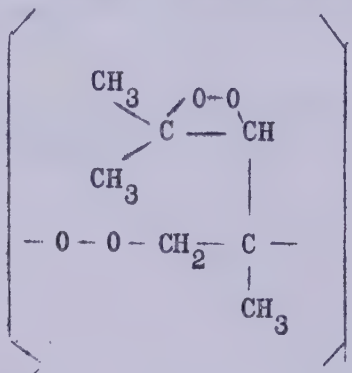


Nos travaux semblant établir que la double liaison restante subit elle aussi une oxydation, nous avons été conduits à envisager l'existence de 3 autres motifs, dérivés des formules précédentes par addition d'un pont péroxyde sur la double liaison résiduelle.

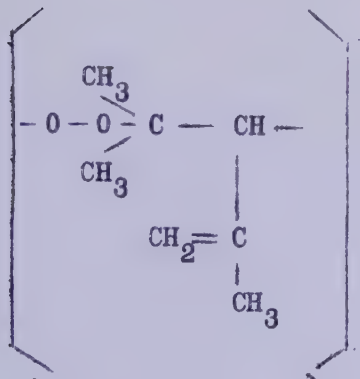
Nous pourrions donc envisager l'existence des six formules :



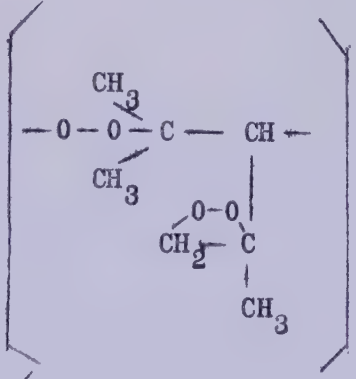
(1)



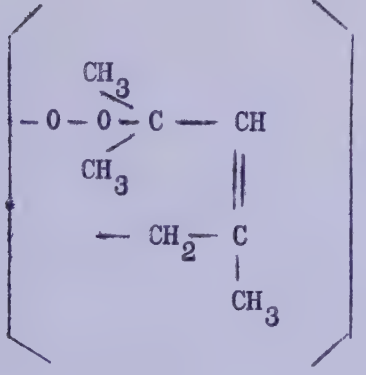
(1')



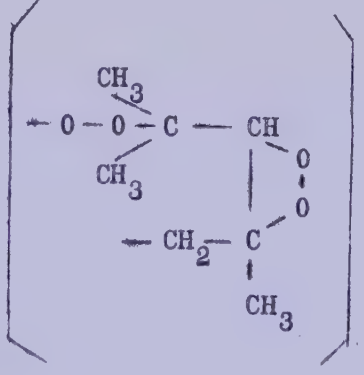
(2)



(2')



(3)



(3')

Par convention, nous appellerons "mono peroxyde" les composés correspondant aux formules 1,2,3 et "di peroxydes" ceux répondant aux formules 1',2',3'.

Pour tenter de mettre en evidence la presence de l'une ou de plusieurs des formules précédentes nous avons étudié les produits résultant :

- soit de la dégradation thermique du péroxyde (page 38)
- soit de son hydrogénation catalytique (page 44)

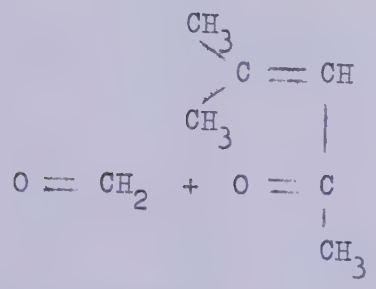
Nous avons en outre, quand cela était possible, contrôlé tous nos résultats par spectrophotométrie (page 51).

ETUDE DES PRODUITS DE DECOMPOSITION THERMIQUE

Les travaux effectués (4,5,6,9) sur les péroxydes polymères nous apprennent que, par chauffage, la chaine polymère semble se rompre simultanément entre les 2 atomes d'oxygène du pont péroxyde et les deux atomes de carbone en α des oxygènes.

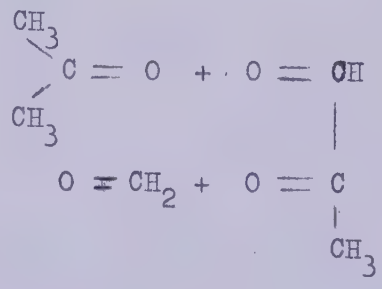
Nous devrions donc obtenir :

Avec la formule 1



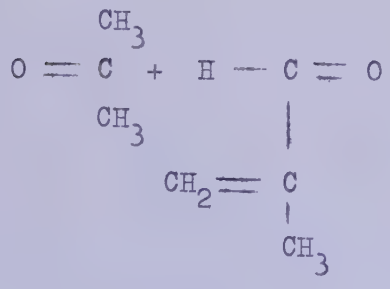
formol
oxyde de mésityle

Avec la formule 1'



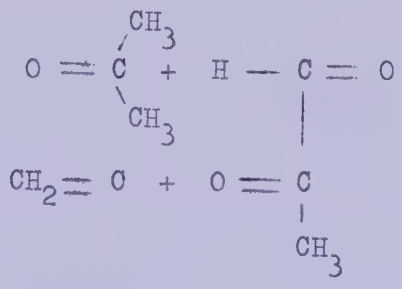
acétone
méthyl glyoxal
formol

Avec la formule 2



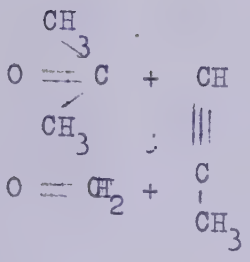
acétone
méthyl acroleïne

Avec la formule 2'



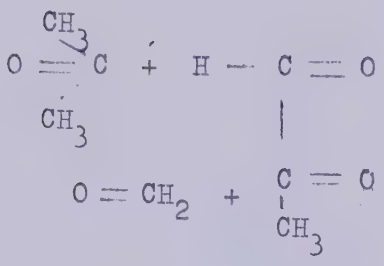
acétone
méthyl glyoxal
formol

Avec la formule 3



acétone
méthyl acétylène
formol

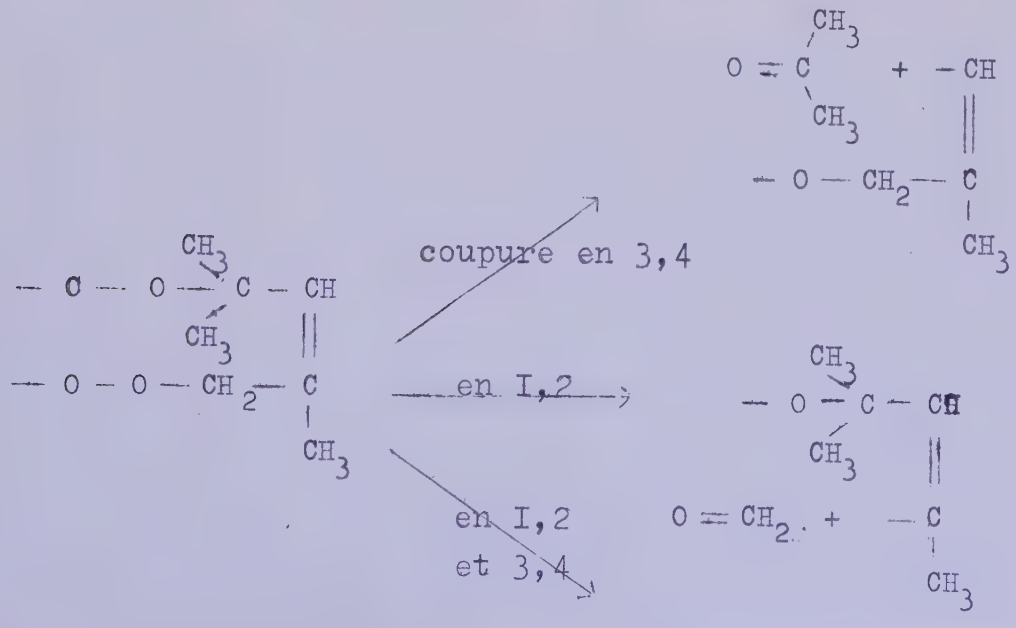
Avec la formule 3'



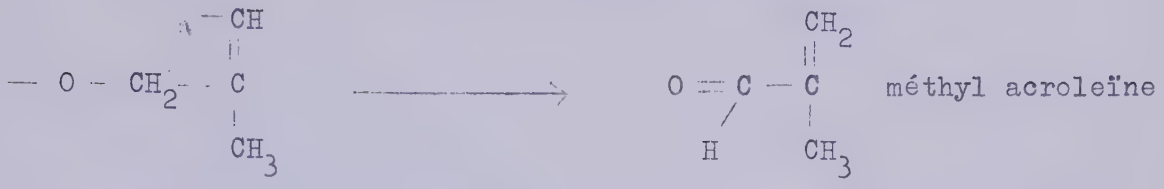
acétone
méthyl glyoxal
formol

On remarquera que tous les motifs "primes" donnent les mêmes composés. D'autre part, dans le cas de la formule 3, les ponts péroxyde de la chaine polymère ne sont plus séparés par 2 atomes de carbone mais par 4.

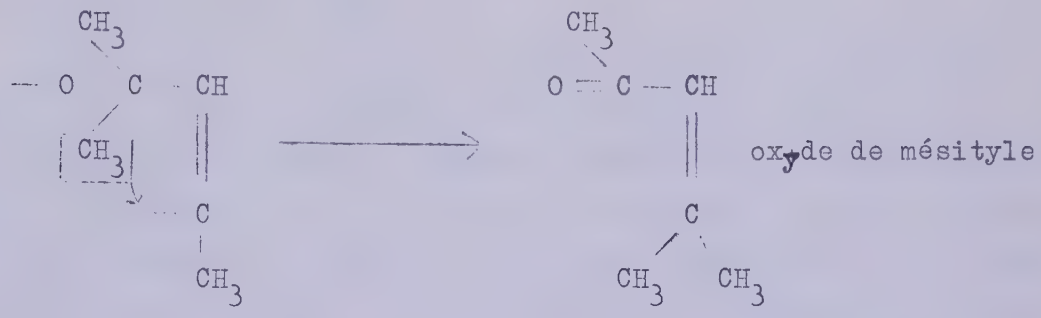
On peut donc envisager plusieurs types de coupures :



Le radical engendré par la coupure en 3,4 peut se réarranger en donnant :



et celui engendré par la coupure en 1,2 peut donner



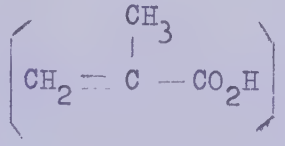
Mais ces deux composés peuvent également prendre naissance respectivement avec les formules 2 et 1, ce qui rend le controle peu pratique

AU TOTAL, en supposant tous les cas possibles, nous pourrions espérer isoler dans les produits de dégradation thermique :

- LE FORMOL
- L'ACETONE
- L'OXYDE DE MESITYLE
- LE METHYL GLYOXAL
- le méthyl acroleïne
- le méthyl acétylène

Au cours de nos travaux, nous avons séparé et identifié les composés qui dans la liste précédente sont imprimés en majuscules.

Nous n'avons decelé ni l'α méthyl acroleïne, ni le méthyl acétylène. Cependant, on peut supposer que ces composés se forment, mais se transforment le milieu étant oxydant. Par exemple, nous avons observé que, l'α méthyl acroleïne pure, placée dans des conditions de milieu identiques à celles du milieu dans lequel on la cherche, se transforme en acide polymétacrylique



accompagné de traces de dicetones (pouvant être le méthyl glyoxal ou le diadetyle). Une transformation du même genre a été reconnue dans le cas de la crotonaldéhyde ou β méthyl acroleïne : (10)

Malgré nos essais nous n'avons pas isolé d'acide polyméthacrylique Il semble qu'on puisse en déduire que l'α méthyl acroleïne ne se forme pas.

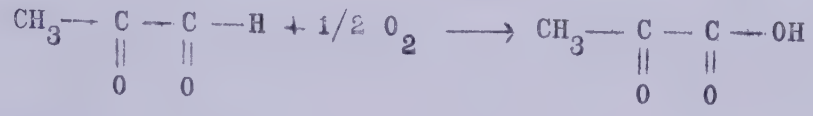
Dans le cas du méthyl acétylène qui est un gaz (ébullition = -23°) il peut y avoir transformation en méthyl glyoxal, puisqu'on a pu transformer l'acétylène en glyoxal par action de l'oxygène à chaud. (11)

Par contre, nous avons identifié 3 composés qui ne figurent pas dans ce que conviendrons d'appeler la liste des "derives primaires" et qui sont :

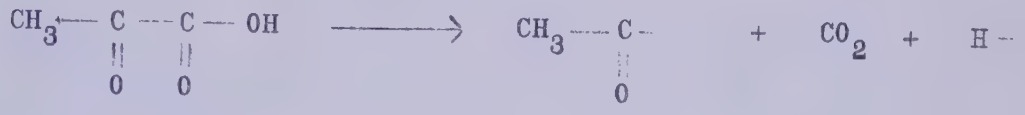
- l'anhydride carbonique
- l'acide acétique
- le diméthyl glyoxal (ou diacetyle)

On peut expliquer la présence de ces composés de 2 manières différentes :

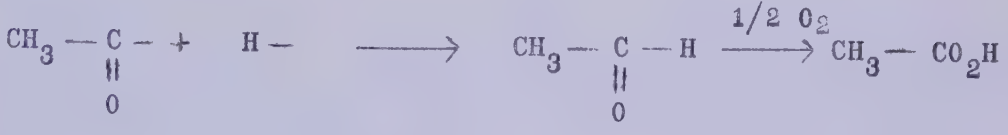
1°) le méthyl glyoxal s'oxyde en acide pyruvique



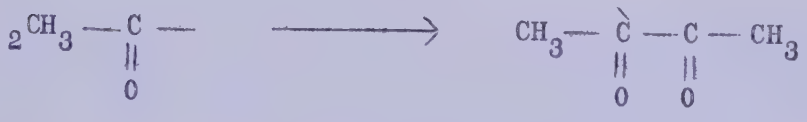
qui se décarboxyle à chaud



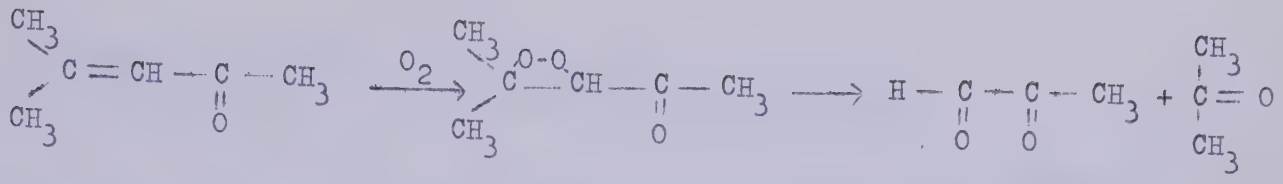
par la suite :



ou bien :



2°) : L'oxyde de mésityle, peut donner un péroxyde qui à chaud, se décompose en acétone et méthyl glyoxal, ce dernier parcourant alors la suite de transformations que nous venons de voir :



Nous avons d'ailleurs effectué cette oxydation de l'oxyde de mésityle, par l'oxygène moléculaire vers 50° et nous avons isolé l'acétone, le méthyl glyoxal, le diacétyle, l'acide acétique et l'anhydride carbonique.

Nous ne pensons pas que l'acide acétique puisse provenir d'une oxydation de l'acétone qui résiste bien, à l'oxygéne moléculaire même à chaud et qui, en présence de péroxydes ou de perhydrols, donne principalement un péroxyde d'acétone.

EN CONCLUSION, nous avons identifié

FORMOL

ACETONE

OXYDE DE MESITYLE

METHYL GLYOXAL

DIACETYLE

ACIDE ACETIQUE

ANHYDRIDE CARBONIQUE

Nous n'avons pas identifie.

l' ∝méthyl acroleïne (ni l'acide polymétacrylique qui en dérive)

le méthyl acetylène (par contre le méthyl glyoxal qui peut en dérivé a été reconnu).

Ces résultats ne permettent pas une conclusion définitive car les composés identifiés sont souvent communs à plusieurs formules. Cependant, l' absence d' ∝méthyl acroleïne, et d'acide polymétacrylique laisse supposer que la formule 2 est peu probable. Pour compléter ces résultats et confirmer si possible ceux déjà obtenus, nous avons tenté une hydrogénation catalytique du péroxyde.

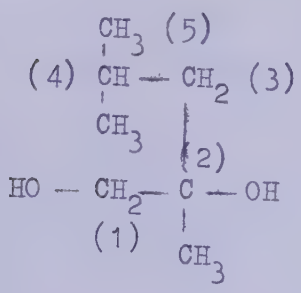
ETUDE DE L'HYDROGENATION CATALYTIQUE DU PEROXYDE :

La litterature (4,5,6,9) nous apprend que par hydrogénation catalytique le pont péroxyde se coupe généralement entre les 2 atomes d'oxygéne avec formation de 2 molécules d'alcool.

$$R-O-O-R' + H_2 \longrightarrow R-OH + R'-OH$$

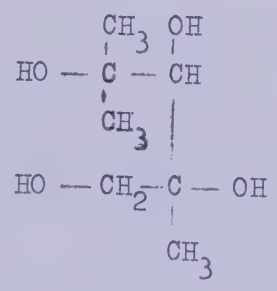
Nous allons donc énumérer les produits qui pourraient être obtenus par hydrogénation des peroxydes repondant aux formules 1,2,3 et 1',2',3' (page 36). (Les alcools correspondants seront affectés dans leur numérotation du symbole H)

Formule 1 H



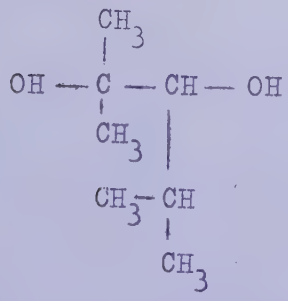
diméthyl -2,4 pentanediol -1,2

Formule 1'H



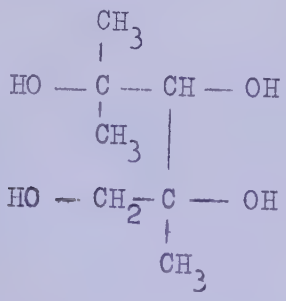
diméthyl -2,4 pentanetetrol -1,2,3,4

Formule 2 H



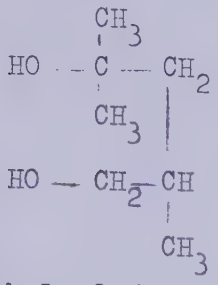
diméthyl -2,4 pentanediol -3,4

Formule 2'H



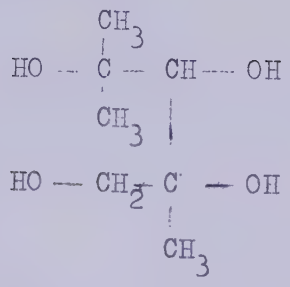
diméthyl -2,4 pentatetrol -1,2,3,4

Formule 3 H



diméthyl -2,4 pentanediol -1,4

Formule 3' H



diméthyl -2,4 pentanctétrol -1,2,3,4

REMARQUE :

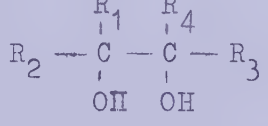
1°) Dans les conditions opératoires choisies les doubles liaisons sont saturées.

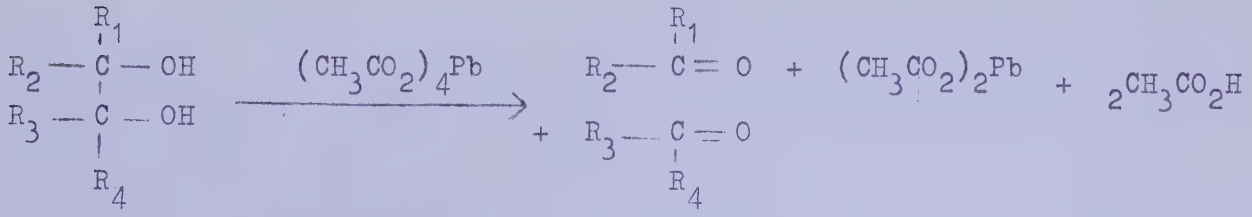
2°) Toutes les formules "primes" conduisent au même tétrol.

Nous n'avons pas recherché directement les alcools mais leurs dérivés après traitement par le tétraacétate de plomb.

Le tétraacétate de plomb oxyde ou plutot déshydrogène les alcools en aldéhydes ou cétones correspondants, et, dans le cas où les fonctions alcool sont voisines, il y a coupure de la molécule entre les deux carbones porteurs d'oxydrile.

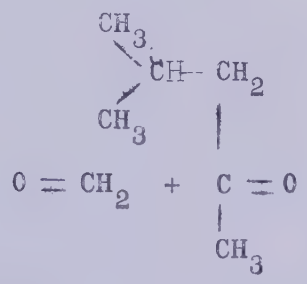
Les β, γ glycols, ne sont pas coupés mais éventuellement oxydés en formant les aldéhydes ou cétones correspondants.

Ainsi un α glycol du type  donnerait :

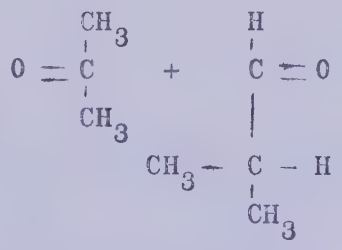


CRIEGE (12) pretend que la réaction est assez générale et que les rendements sont bons. Cependant, il signale qu'avec les polyols supérieurs à 2, la réaction semble plus compliquée que ne le laisse prévoir la théorie.

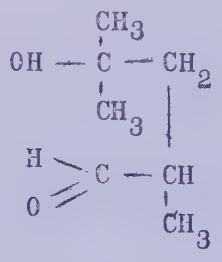
Dans le cas particulier qui nous interesse la formule 1 H donnerait la méthyl -4 pentanone -2 et le formol



la formule 2 H donnerait l'acetone et le méthyl propanal

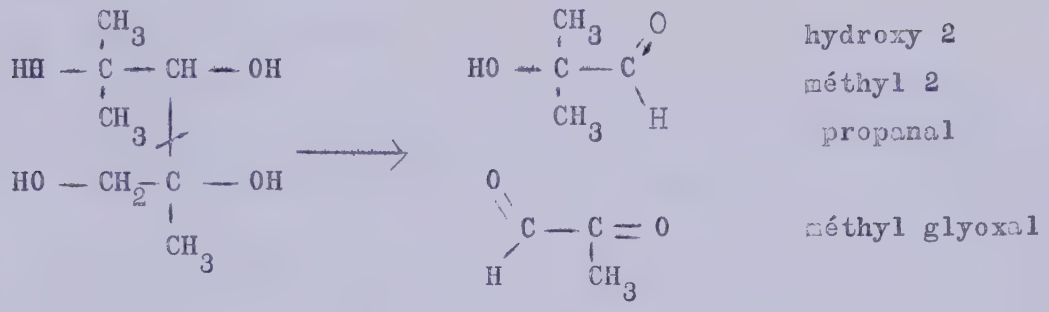


la formule 3 H donnerait le diméthyl -2,4 hydroxy -4 pentanal -1



Quant au tétrol dérivé des formules 1',2',3' il se comporte différemment selon qu'on suppose que la coupure intervient d'abord au milieu de la molécule ou à l'une des extrémités (l'une ou l'autre des extrémités donnant le même résultat).

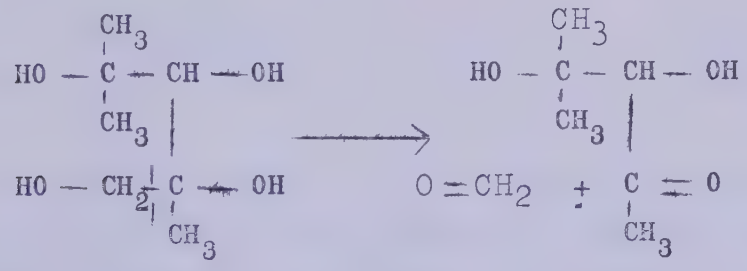
1°) Rupture intervenant d'abord en 2,3



hydroxy 2 méthyl 2 propanal

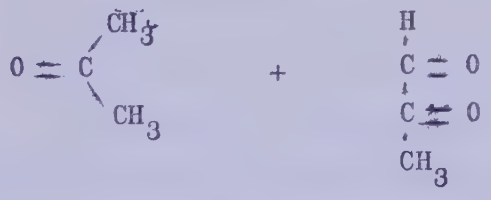
méthyl glyoxal

2°) Rupture intervenant d'abord en 1,2 ou 3,4



dihydroxy -3,4 methyl -4 pentanone 2

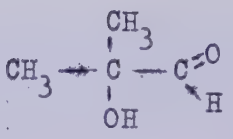
Ce dernier corps possédant encore 2 OH voisins, peut se couper en 3,4 et donner :



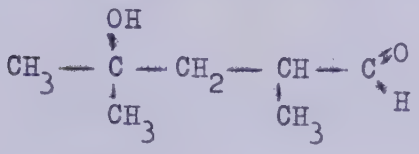
AU TOTAL, nous aurions dans ce dernier cas, acétone, formol, méthylglyoxal.

En résumé, nous pouvions esperer trouver en supposant tous les cas possibles :

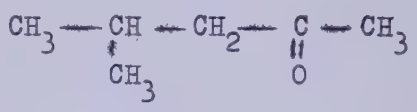
- LE METHYL GLYOXAL
- LE FORMOL
- L'HYDROXY -2 METHYL -2 PROPANAL



- LE DIMETHYL -2,4 HYDROXY -4 PENTANAL -1



- l'acetone
- le methyl propanal
- le méthyl -4 pentanone -2



- Les deux premiers ont été séparés et identifiés.
- Les deux suivants (hydroxy -2 méthyl -2 propanal et -2 le diméthyl 2,4 hydroxy -4 pentanal 1) qui sont des alcools tertiaires n'ont pas été trouvés sous cette forme mais à l'état de composés ethyléniques correspondants qui sont respectivement :

méthyl acroleine et diméthyl -2,4 pentène -3 Al -1

- L'acétone semble ne pas être présente dans les produits,étudiés.
- le methyl propanal n'a pas été recherché puisqu'il correspond à la formule 2, déjà éliminée lors des essais de dégradation thermique.

De plus, s'il se forme il devrait être accompagné d'acétone qui n'a pas été trouvée.

- La méthyl -4 pentanone -2 n'a pu être isolée bien que sa présence soit probable puisqu'elle correspond à l'oxyde de mésityle qui lui a été trouvé. Nous attribuons cet echec à la très grande solubilité de sa dinitro -2,4 phényl hydrazone (voir page 89)

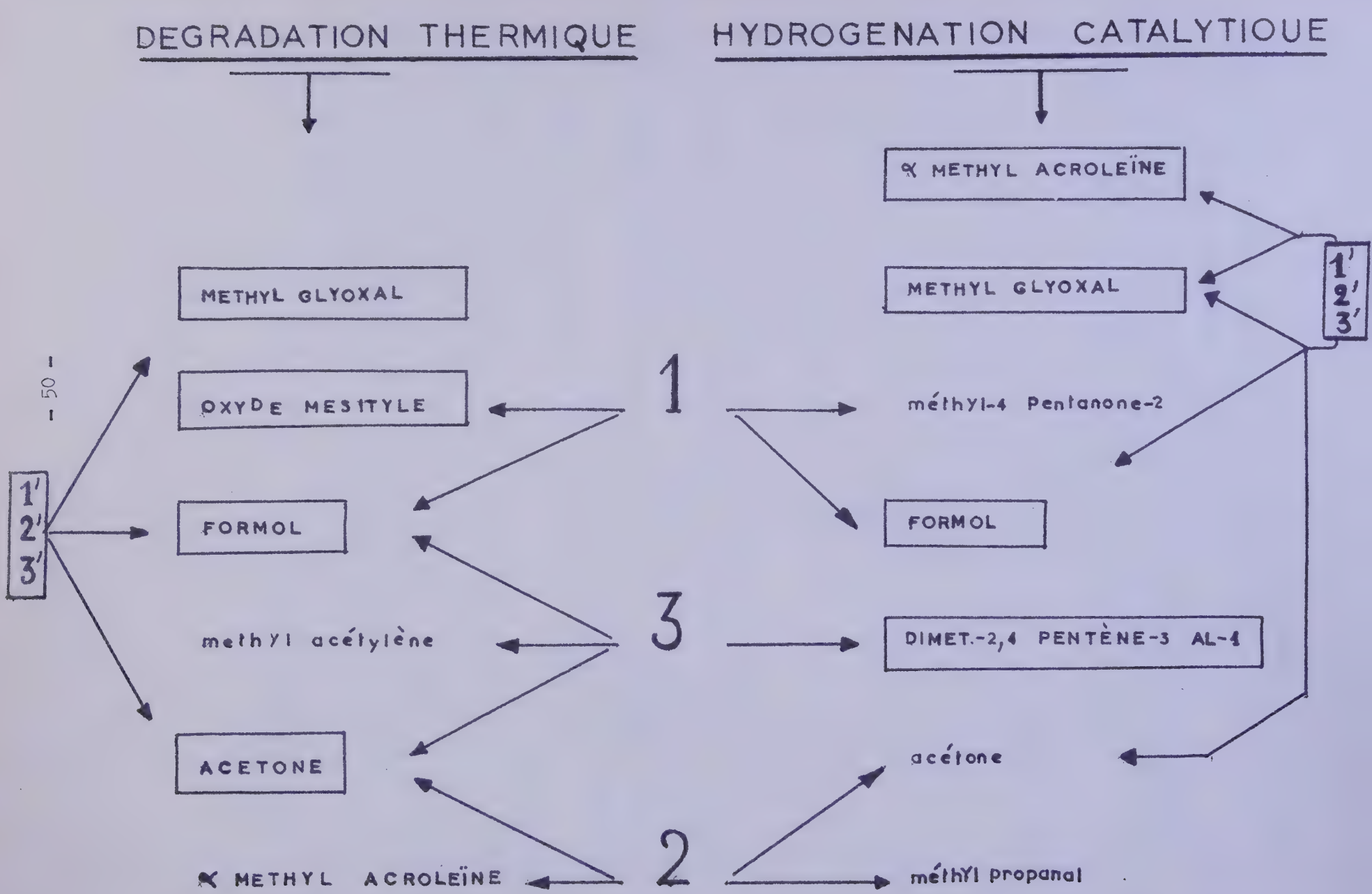
L'absence d'acetone elimine definitivement la formule 2

La présence de méthyl glyoxal suppose l'existence des formules 1'H, 2'H, 3'H qui sont les mêmes.

La présence du diméthyl -2,4 pentène -3 al -1 impliquerait la formule 3

Enfin, l'α méthyl acroleïne semble indiquer que la coupure du tétrol se fait préférentiellement entre les carbones 2 et 3

BILAN : Pour résumer nos travaux nous avons dressé le tableau qui suit :


DEGRADATION THERMIQUE
HYDROGENATION CATALYTIQUE
METHYL GLYOXAL
OXYDE MESITYLE
FORMOL
methyl acétylène
ACETONE
METHYL ACROLEÏNE
1'
2'
3'
1
3
2
α METHYL ACROLEÏNE
METHYL GLYOXAL
méthyl-4 Pentanone-2
FORMOL
DIMET.-2,4 PENTÈNE-3 AL-4
acétone
méthyl propanal

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

La presence de composes α bicarbonylés dans les produits de dégradation thermique, et surtout dans les produits obtenus après hydrogénation et oxydation au tétraacétate, impliquent nécessairement l'attaque des 2 doubles liaisons de la molécule de carbure.

Nous avons tenté de vérifier ce fait par spectrophotométrie, en étudiant comment évoluaient ces doubles liaisons au cours de la préparation du péroxyde.

Le carbure adsorbe fortement dans l'U.V., car il possède un système de double liaisons conjuguées.

Rappel théorique : La loi de LA BERT nous apprend que lorsqu'un rayon lumineux monochromatique, traverse un milieu transparent il est partiellement absorbé, et cette absorption ne dépend que de l'épaisseur traversée.

Mathématiquement, cela s'exprime par

$$\frac{I}{Io} = e^{-\alpha l} \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{Io}{I} = \alpha l$$

I = intensité transmise

Io = intensité incidente

l = épaisseur traversée.

α = coéfficient d'adsorption du milieu

Avec les logarithmes de base 10 on a $\log_{10} \frac{Io}{I} = Kl$

ou K, coefficient d'extinction est défini par

$$\alpha = 2{,}3026\ K$$

D'autre part, l'adsorption est aussi fonction de la concentration du milieu, et la loi de BEER montre qu'elle est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes traversées par la lumière ce qui s'exprime par :

$K = \varepsilon C$ C etant la concentration en molécules par litre

ε etant le coefficient d'extinction molaire.

Alors que la loi de LAMBERT est toujours vérifiée, la loi de BEER souffre de nombreuses exceptions et le coefficient ε qui ne devrait être fonction que de λ devient fonction de C.

Avant toute spéculation sur des courbes d'adsorption il faut donc s'assurer que le corps étudié suit la loi de BEER. On admet $\Delta\varepsilon = 3\%$

La littérature donne généralement le coefficient ε ou son logarithme pour les longueurs d'onde correspondant aux sommets principaux. Il faut toujours mentionner le solvant utilisé car la longueur d'onde des sommets change avec le solvant.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre JOBIN - YVON équipé d'une lampe à hydrogène pour les longueurs d'onde comprises entre 2000 et 3500 Å, d'une lampe à filament de tungstène pour celles supérieures à 3500 Å et d'une cellule photoélectrique à antimoine.

L'influence du solvant est éliminée en opérant par comparaison avec une cuve contenant le solvant pur.

ETUDE DE L'OXYDATION DU DIMÉTHYL -2,4 PENTADIENE-1,3

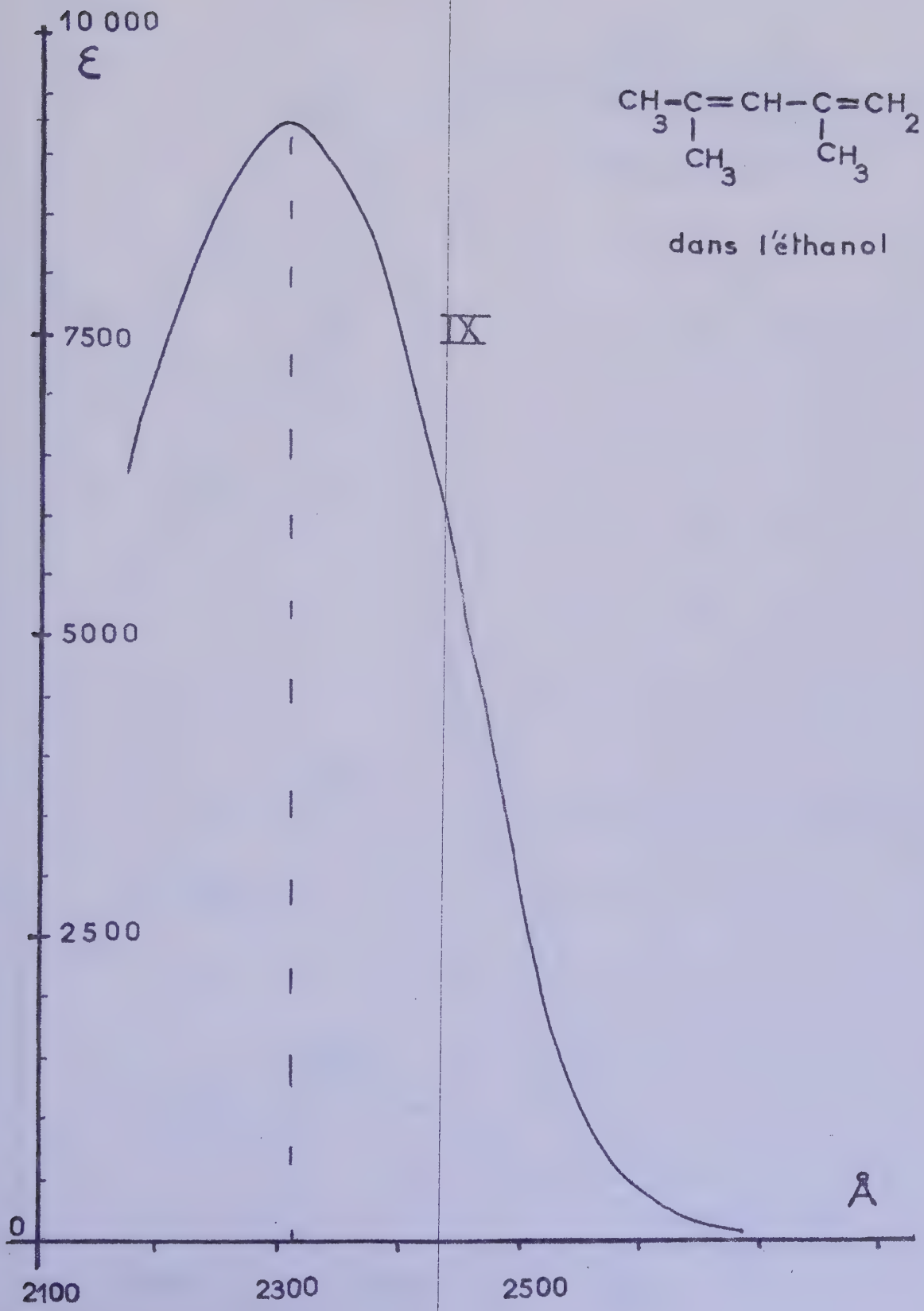
Le carbure qui nous occupe provoque une absorption sélective et intense pour λ = 2315 Å (dans l'alcool) courbe (IX) (page 53)

Son coefficient d'extinction molaire ε est égal à 9800. En solution sa présence est donc decelable pour une concentration de 1 γ/ cm3

Ce sommet à 2315 Å est en parfait accord avec la règle de WOODWARD relative aux carbures diéniques (13) (14)

WOODWARD donne quelques règles empiriques simples qui permettent de prévoir, à partir d'un composé connu, l'absorption des corps qui en dérivent

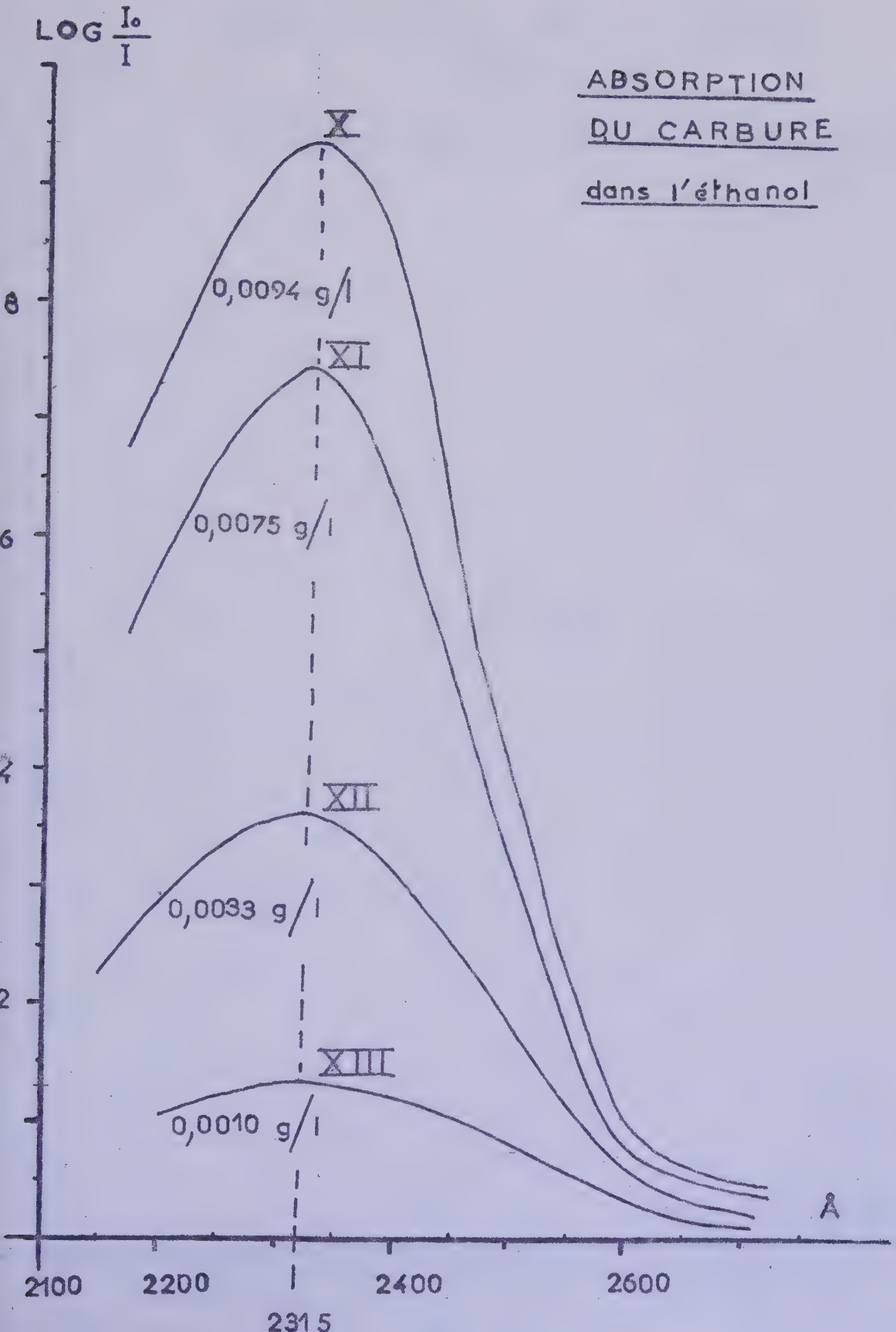
Ainsi, à partir du butadiène qui absorbe à 2170 Å (dans l'alcool) cet auteur a reconnu que la substitution de groupes méthyl provoquait un effet bathochrome de 50 Å par groupement CH_3^-. Dans le cas du diméthyl -2,4 pentadiène -1,3 qui peut être considéré comme dérivant du butadiène par substitution de 3 groupes CH_3^- on devrait constater un effet bathochrome de 3 x 50 = 150 Å ; ce qui nous donnerait un sommet à 2320 Å. L'expérience donne 2315 Å ce qui est très satisfaisant.



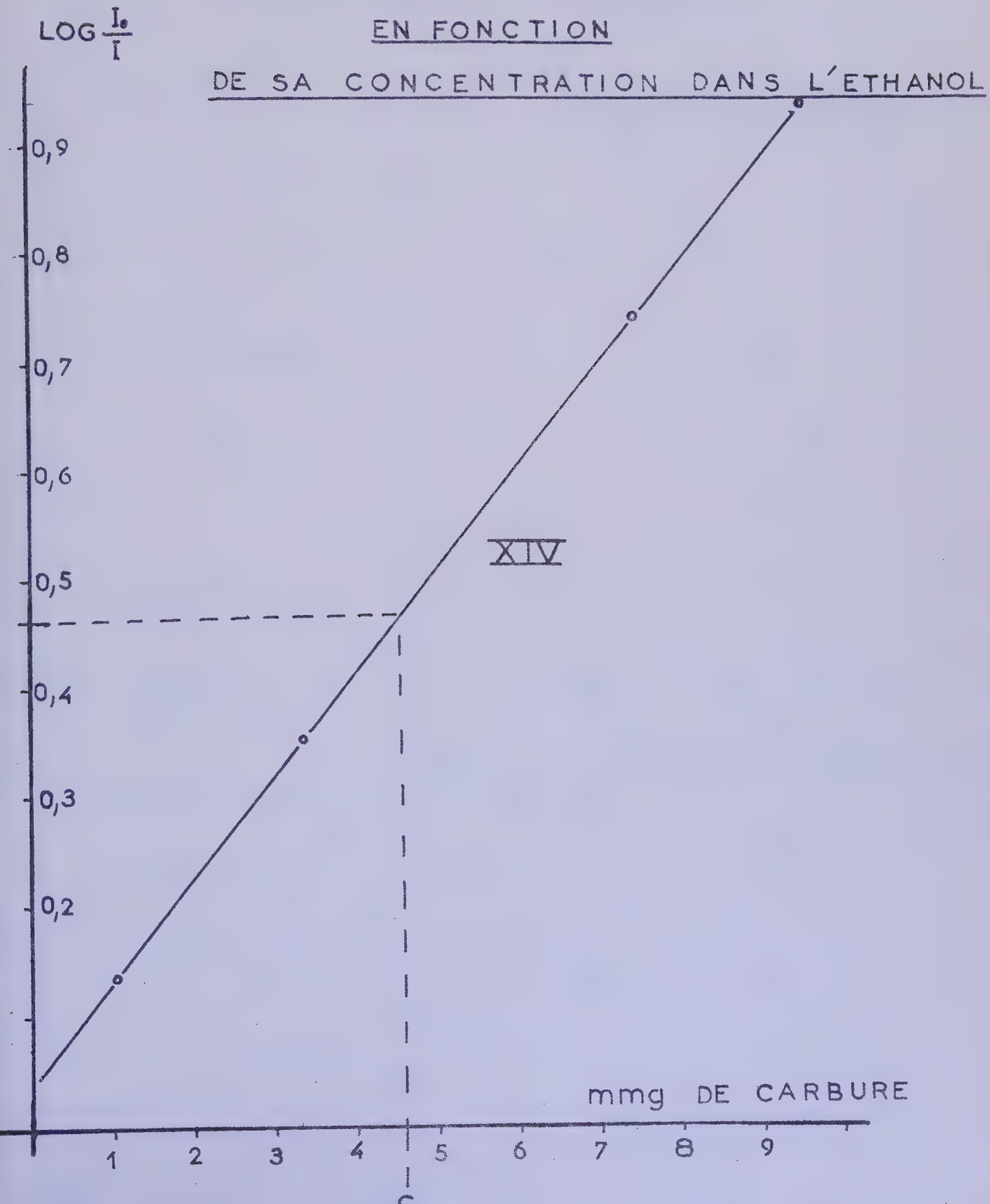
IX

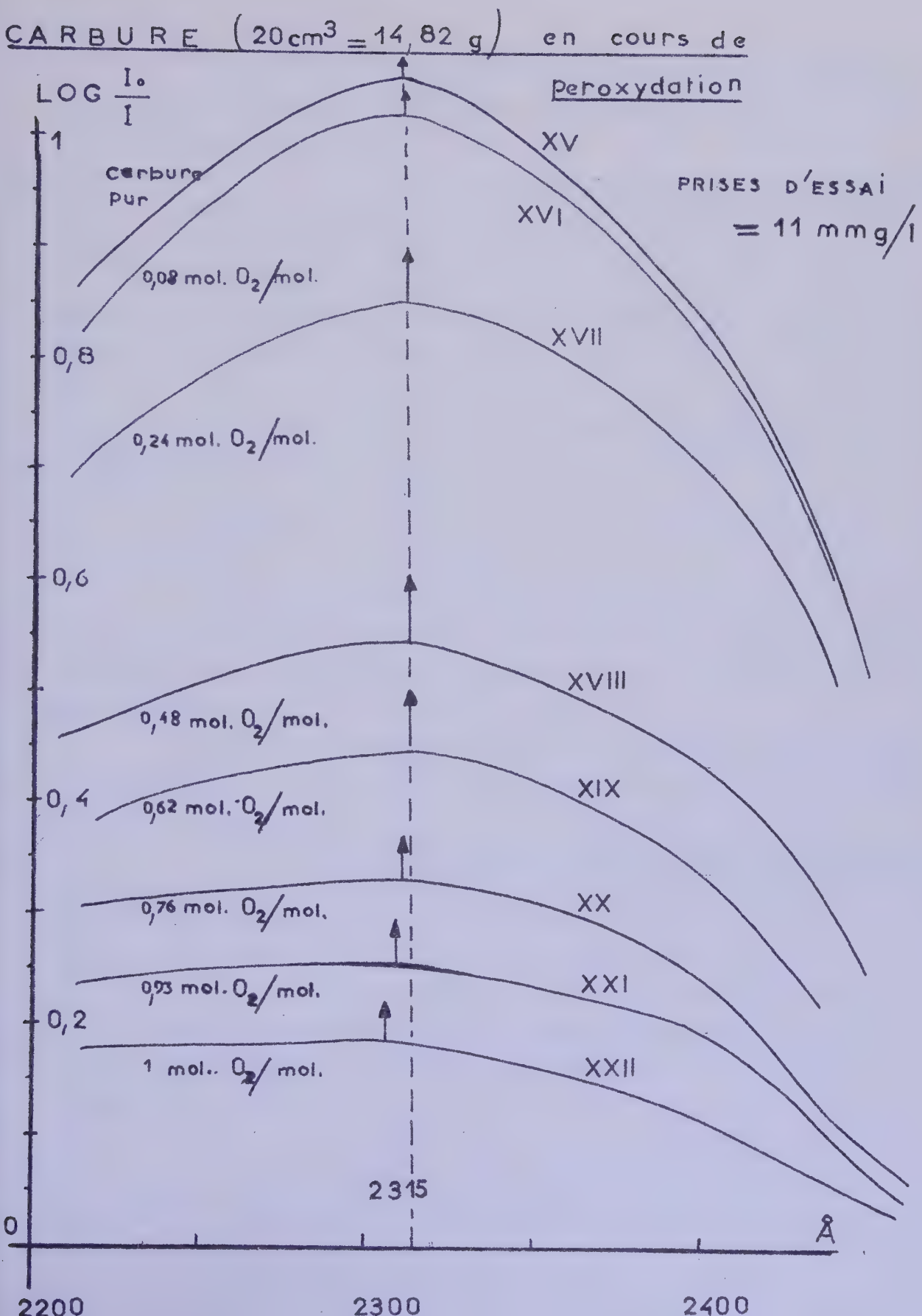
$CH_3-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH_2$

dans l'éthanol


LOG Io/I
ABSORPTION
DU CARBURE
dans l'éthanol
X
0,0094 g/l
XI
0,0075 g/l
XII
0,0033 g/l
XIII
0,0010 g/l
8
6
4
2
Å
2100
2200
2315
2400
2600

ABSORPTION DU CARBURE EN FONCTION DE SA CONCENTRATION DANS L'ETHANOL




CARBURE (20cm³ = 14,82 g) en cours de peroxydation
LOG I₀/I
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
carbure pur
0,08 mol. O₂/mol.
0,24 mol. O₂/mol.
0,48 mol. O₂/mol.
0,62 mol. O₂/mol.
0,76 mol. O₂/mol.
0,93 mol. O₂/mol.
1 mol.. O₂/mol.
XV
XVI
XVII
XVIII
XIX
XX
XXI
XXII
PRISES D'ESSAI = 11 mmg/l
2315
Å
2200
2300
2400

D'autre part, le carbure absorbe proportionnellement à la concentration de ses solutions, c'est-à-dire qu'il suit la loi de BEER (courbe XIV) page 55. On peut par conséquent, effectuer une étude quantitative sur ses solutions.

Nous avons suivi les variations d'adsorption que subissait le carbure au cours de son oxydation (courbes XV à XXII) page 56

Nous voyons que le sommet des courbes s'abaisse, donc, que la concentration en molécules possèdant des doubles liaisons conjuguées diminue. Nous pouvons supposer que l'une au moins des deux doubles liaisons disparait.

Mais si les deux disparaissent simultanément, le résultat serait le même car cette absorption à 2315 Å est dûe à la conjugaison des doubles liaisons. (La liaison double seule absorbe à un $\lambda < 2000$ Å hors du domaine accessible par le spectrophotométre dont nous disposions.

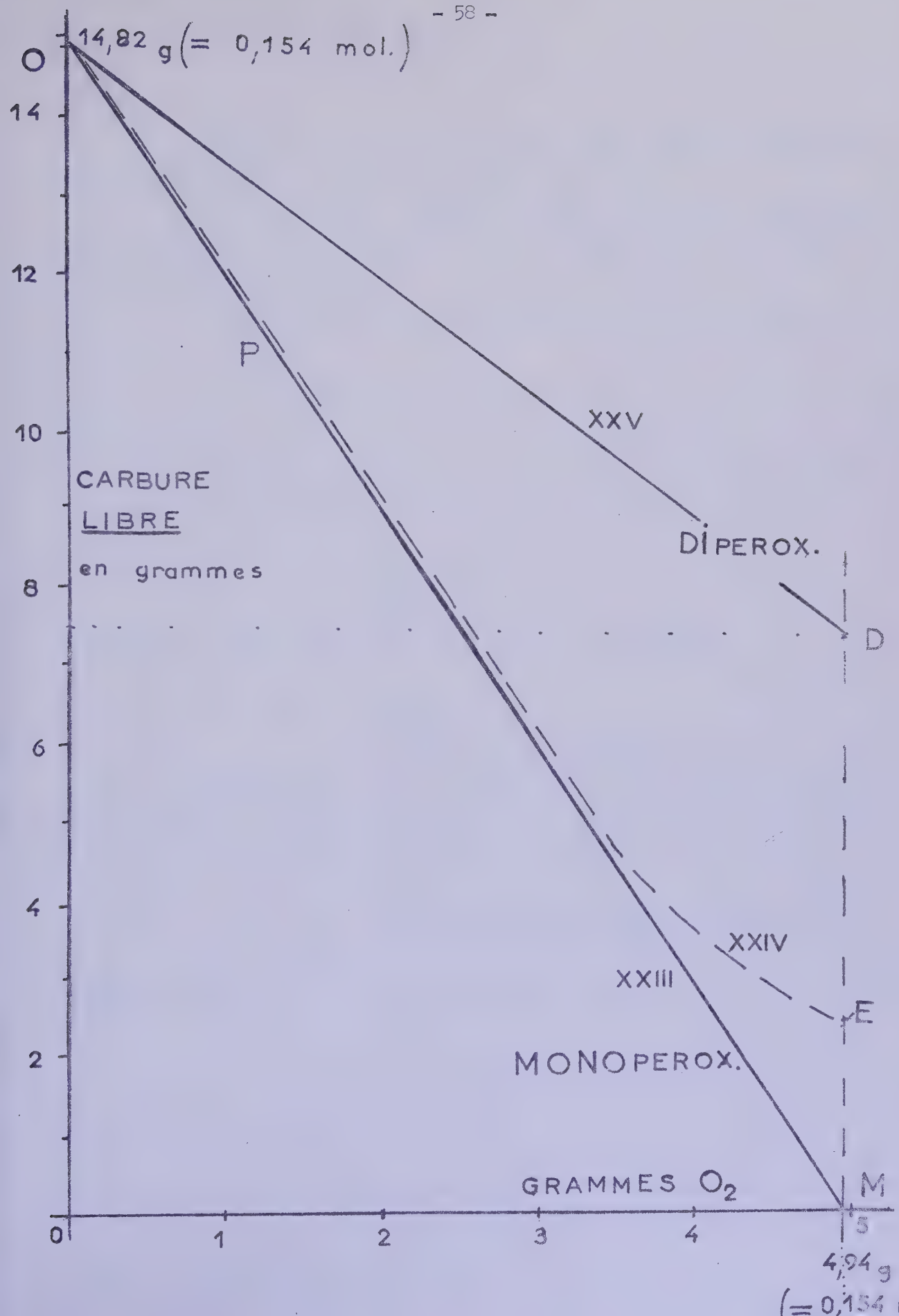
Supposons N molécule de carbure. Chaque double liaison, peut réagir en fixant N molécule d'oxygène.

Si l'oxygène se fixe sur une double liaison, toujours la même il ne restera plus de carbure libre quand nous aurons fixé N molécule d'oxygène. La courbe théorique doit donc aller de 0 à M (page 58 courbe XXIII dans laquelle N = 0,154 molécule).

Cette courbe OM, qui théoriquement est une droite, represente la concentration du carbure libre en fonction du poids d'oxygène fixé par le carbure dans le cas où il ne se forme qu'un monoperoxyde.

Si par contre, il se forme uniquement un diperoxyde, la courbe théorique ira de 0 à D après fixation de N molécule d'oxygène (courbe XXIV) page 58 c'est-à-dire qu'il restera alors N/2 molécule de carbure libre. La courbe experimentale (XXV) a été tracée en opérant comme suit :

On fait réagir l'oxygène sur 20 cm3 de carbure (soit 14,82 g ou 0,154 molécule). Après fixation d'une quantité déterminée d'oxygène, on prélève un échantillon du mélange carbure-peroxyde et on en fait une solution éthanolique à 11 mg/l.


14,82 g (= 0,154 mol.)
O
14
12
10
8
6
4
2
0
1
2
3
4
5
P
XXV
DIPEROX.
D
CARBURE
LIBRE
en grammes
XXIV
XXIII
E
MONOPEROX.
GRAMMES O_2
M
4,94 g
(= 0,154 mol.)

L'étude spectrophotométrique de cette solution denote une certaine extinction A(courbes XV à XXII page 56)

Cette extinction est due au carbure libre dans le mélange puisque lui seul absorbe à cette longueur d'onde. On porte cette extinction A sur la courbe XIV page 55

On connait dès lors la concentration C en carbure qui l'a provoquée.

Notre prise d'essai contient donc du carbure libre à la concentration (C) g/l

Mais cela ne signifie pas que dans le ballon réactionnel il reste du carbure libre en même concentration, car ce n'est pas la fraction

$$\frac{11 \quad 10^{-3}}{14,\ 82}$$

du mélange que nous avons prélevée mais bien la fraction

$$\frac{11\ 10^{-3}}{14{,}82 + \text{poids d'oxygène fixé}}$$

En effet, la masse du contenu du ballon augmente puisque le carbure fixe de l'oxygène. Il convient donc à chaque prise d'échantillon de multiplier le poids de carbure libre trouvé par le coéfficient :

$$\frac{14,\ 82 + \text{poids d'oxygène fixé à ce moment}}{11}$$

Voici donc le tableau que nous avons dû dresser pour tracer cette courbe.

Volume brut O_2 absorbé en cm3	Poids correspondant O_2 en g	Poids total du contenu du ballon à ce moment	Coefficient	Extinction lue sur les courbes XV à XVII	Carbure libre dans echantillons en g	Carbure libre dans le ballon en g. D'après XIV
270	0,364	15,184	1,38	1,02	10,1	13,9
830	1,120	15,94	1,45	0,84	8,2	11,9
1190	1,604	16,42	1,49	0,62	5,9	8,8
1655	2,230	17,05	1,55	0,54	5,1	7,9
2140	2,860	17,68	1,61	0,43	3,9	6,28
2640	3,560	18,38	1,67	0,32	2,7	4,50
3225	4,350	19,17	1,74	0,25	2,0	3,50
3665	4,940	19,76	1,80	0,20	1,4	2,52

La courbe experimentale XXV montre qu'au début, il se forme surtout du monopéroxyde. Un dosage quantitatif du diperoxyde au point F donne une teneur en diperoxyde de 1,5 % seulement.

Par contre, en fin de réaction, la courbe s'infléchit montrant que, bien que l'oxygène continue à se fixer, la concentration en carbure libre diminue moins vite. C'est donc, que l'oxygène se fixe ailleurs que sur le carbure libre. Cet oxygène peut se fixer :

- soit sur le monoperoxyde présent en donnant un diperoxyde
- soit sur des produits de décomposition (aldahydes en particulier).

Il se peut que ces deux phénomènes aient lieu simultanément :

En effet : La courbe XXV donne pour le point E, 2,5 mg de carbure libre, soit 16 % de la quantité initiale.

Les dosages chimiques du diperoxyde au point E donne 6 à 10 % de diperoxyde. On peut penser que la différence entre ces deux déterminations quantitatives provient du fait que l'oxygène se fixe à la fois sur le monopéroxyde et sur les produits de décomposition.

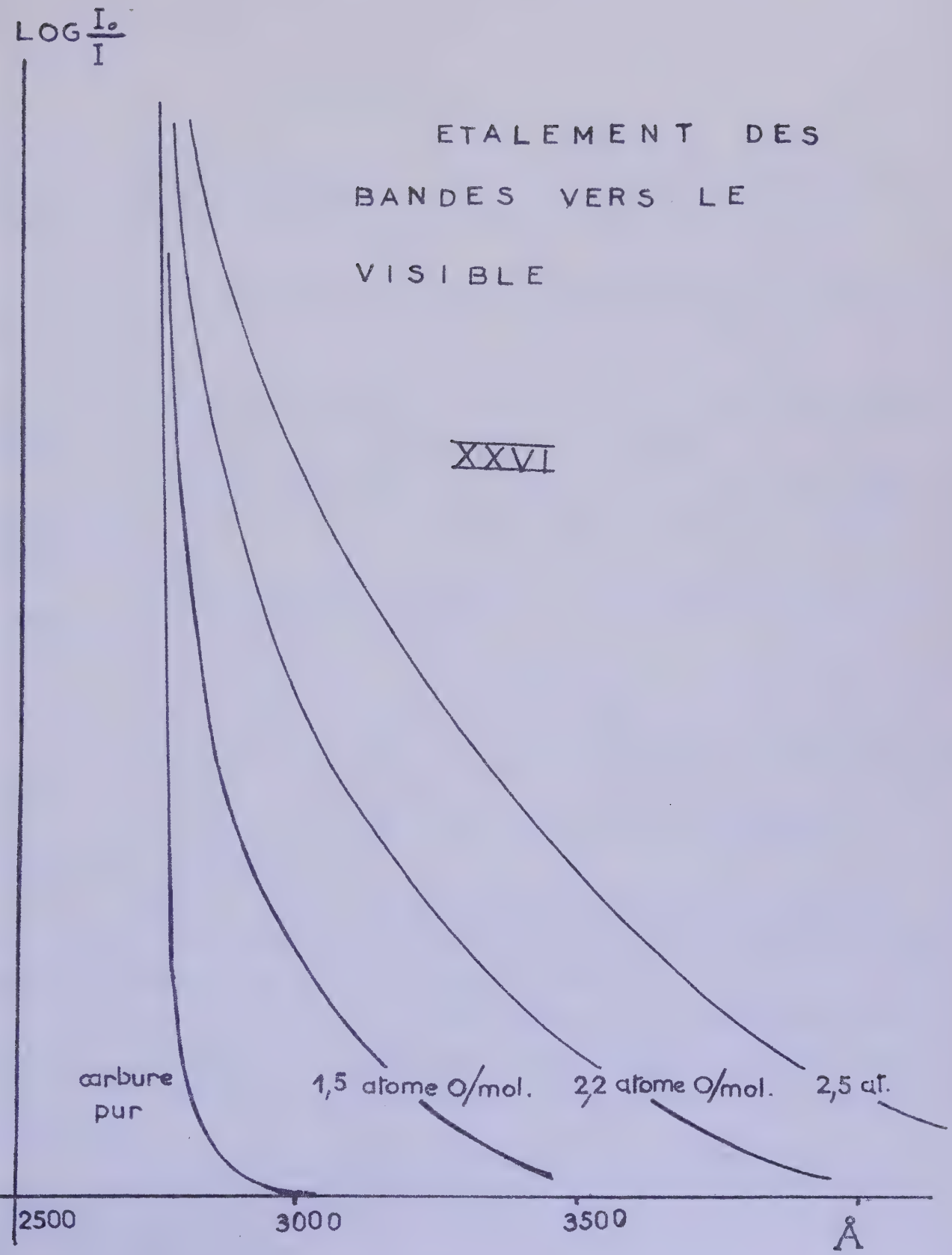
Mais on peut aussi mettre en cause la méthode de dosage du dipéroxyde. Le dosage est effectué par pesée des α bis dinitro phényl hydrazones. Or, il n'est pas prouvé et il est même peu probable que la décomposition du dipéroxyde en composés α dicarbonylés soit totale.

Quoiqu'il en soit, on peut, en prenant le cas le plus défavorable assurer la présence de 6 % de diperoxyde en fin de réaction.

Nous pensons donc avoir montré par cette étude la présence d'un dipéroxyde dont la formation, qui n'est au début qu'une réaction secondaire, prend de l'importance par la suite.

Pour terminer cette étude spectrophotométrique, il reste à noter que les bandes d'absorption du mélange réactionnel s'étalent vers le visible quand la quantité d'oxygène fixé augmente. Cet etalement des bandes est responsable de la coloration qui apparait en cours de préparation (courbe XXVI)

Enfin, nous n'avons pu expliquer pourquoi, dans les courbes XV à XXII le sommet se deplaçait légérement vers les courtes longueurs d'onde (effet hypsochrome d'une cinquantaine d' Å).


LOG $\frac{I_0}{I}$
ETALEMENT DES BANDES VERS LE VISIBLE
XXVI
carbure pur
1,5 atome O/mol.
2,2 atome O/mol.
2,5 at.
2500
3000
3500
Å

CONCLUSIONS

Il nous faut maintenant tirer une conclusion des faits que nous venons d'exposer et nous reporter pour cela au tableau de la page 50.

1°) En considérant les composés obtenus par dégradation thermique nous voyons que :

Le peroxyde de formule 1 se forme certainement puisque l'oxyde de mésityle ne peut provenir des 2 autres formules envisagées.

Le composé correspondant à la formule 2 semble ne pas se former puisque nous n'avons pu identifier ni l' α méthyl acroleine, ni l'acide polyméthacrylique.

En ce qui concerne le composé 3, les resultats de la dégradation thermique ne permettent aucune conclusion.

2°) L'hydrogénation catalytique confirme :

l'absence du péroxyde de formule 2 puisque nous n'avons pu déceler l'acétone.

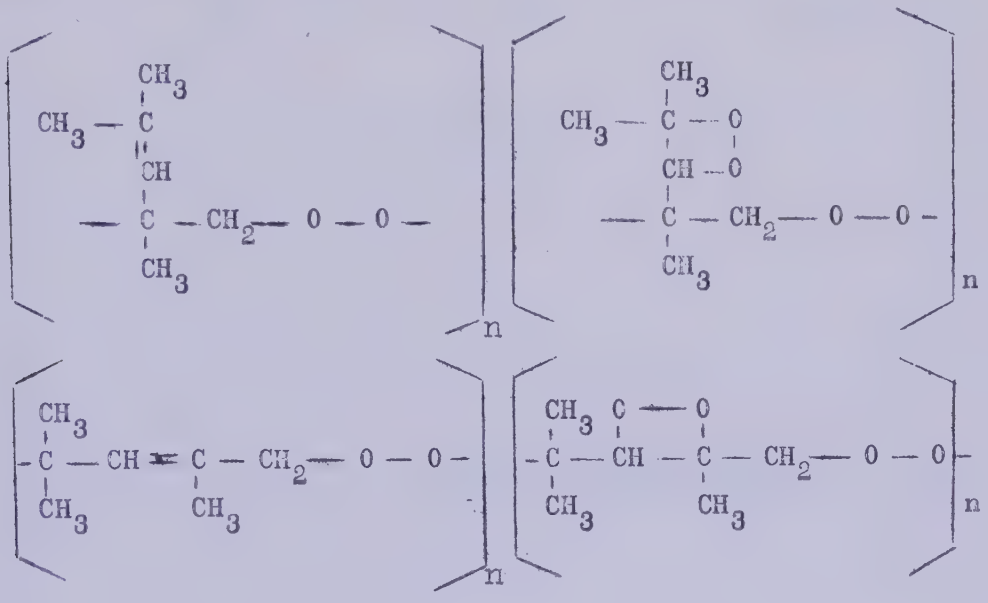
La présence du composé 3 puisque nous avons caractérisé le diméthyl -2,4 pentène -3 al -1

Quant au composé 1 sa présence n'est pas reconfirmée puisque nous n'avons pu isoler la methyl -4 pentanone -2 mais elle semble suffisamment établie par les résultats de la dégradation thermique.

En ce qui concerne les motifs "primes" qui se comportent tous trois de la même façon, au cours des traitements effectués, il parait logique d'admettre les composés 1' et 3' mais sans pouvoir affirmer qu'ils existent simultanément.

Il est en outre normal de penser que, lors du traitement au tétraacetate de plomb, la coupure du tétrol se fait préferentiellement entre les carbones 2 et 3

Ces résultats nous permettent de supposer que par action de l'oxygène moléculaire, le diméthyl -2,4 pentadiène - 1,3 donne naissance à des péroxydes possèdant l'une des formules suivantes :



QUATRIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

JUSTIFICATION DE L'HYPOTHESE INITIALE :

1°) Le composé obtenu par action de l'oxygène sur le carbure est bien un péroxyde car :

- il met en liberté l'iode à partir d'une solution acide d'iodure de potassium (cette réaction n'est pas quantitative pour les péroxydes polymères contrairement aux autres peroxydes pour lesquels elle constitue une méthode de dosage) (9)

- Il regénére la forme quinonique colorée à partir du leuco dérivé de la phénolphtaléïne (16). En effet, l'addition de quelques gouttes de péroxyde à 2 cm3 de réactif développe une coloration rouge, lente à froid, immédiate à chaud.

- Il explose vivement à la flamme.

2°) Le péroxyde est un polymère

La cryométrie dans le benzène donne pour M des poids de l'ordre de 500. Nous pouvons dire, donc, que la masse moléculaire est supérieure ou égale à 500, car, le produit étudié n'étant pas parfaitement pur, ce sont les produits de décomposition qui interviennent pour beaucoup dans l'abaissement de température enregistré à la cryométrie.

Il y a donc une sorte de copolymérisation entre l'oxygène et le carbure :

3°) Comme on pouvait s'y attendre, la copolymérisation se fait par l'intermédiaire des doubles liaisons ce qu'indique l'étude spectrophotométrique déjà vue.

TECHNIQUE D'IDENTIFICATION DES PRODUITS DE DECOMPOSITION THERMIQUE

I - Caractérisation des composés volatils dans l'atmosphère du ballon.

On chasse par un lent courant d'oxygène les vapeurs contenues dans le ballon porté à 50°.

Ces vapeurs barbottent dans un tube contenant le réactif approprié

1°) Identification du formol.

Le réactif utilisé est une solution à 2 % de dimédon ou diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 dans un mélange hydroalcoolique à 50 %

Après un quart d'heure de barbotage on porte la solution à ébullition pendant 2 minutes, et on l'abandonne 48 heures.

Il apparait un précipité peu abondant formé de longues aiguilles blanches qui est filtré et recristallisé dans un mélange hydroalcoolique :

F = 191° calculé pour $C_{17}O_{24}O_4$ C = 69,86 H = 8,22
trouvé C = 69,57 H = 8,10

ce qui caractérise le FORMOL.

2°) Identification du formol, de l'acetone et de l'oxyde de mésityle.

Le réactif est une solution alcoolique à 2 % de dinitro-2,4 phényl hydrazine, acidifiée par 5 % d'H_2SO_4 concentré. On obtient un précipité immédiat orangé. Par recristallisation dans l'alcool on arrive à séparer 3 composés :

- l'hydrazone du formol qui est la plus soluble et qu'on obtient en très petite quantité.

- l'hydrazone de l'acétone moyennement soluble, très abondante :

F = 123° calculé pour $C_9H_{10}N_4O_4$ C = 45,37 H = 4,20 N = 23,53
trouvé C = 45,38 H = 4,23 N = 23,59

- L'hydrazone de l'oxyde de mésityle la moins soluble est très peu abondante. Si la cristallisation est menée lentement, elle se dépose en gros cristaux, faciles à séparer du reste, car ils adhérent fortement aux parois

F =202° calculé pour $C_{12}H_{14}O_4N_4$ C = 51,80 H = 5,03 N = 20,14
trouvé C = 51,77 H = 5,33 N = 19,84

ce qui caractérise l'oxyde de mésityle

Les trois hydrazones que nous venons de citer ne sont obtenues à l'état pur qu'après 5 à 6 recristallisations qu'il faut suivre attentivement.

3°) Identification de l'anhydride carbonique.

Le réactif utilisé est l'eau de chaux.

Il apparait un précipité immédiat et abondant de carbonate de calcium.

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES GAZ DE PURGE

Cette étude nous a donné les résultats suivants :

- l'acetone est facilement identifiée par un sommet

à = 2700 Å (alcool)

et = 2780-2800 Å (benzène)

L'oxyde de mésityle est plus difficilement identifiable, car en même temps que lui du carbure s'échappe de la fiole à oxygénation.

Le carbure absorbe à 2315 Å (dans l'alcool)

et l'oxyde de mésityle à 2370 Å (dans l'alcool)

On observe un sommet intermédiaire à 2350 Å dû à la somme des deux absorptions.

II EXTRACTION DES COMPOSES SOLUBLES DANS L'EAU :

Le péroxyde est lavé plusieurs fois par quelques cm3 d'eau froide.

La solution aqueuse décantée est filtrée sur un filtre très serré pour retenir les petits globules de péroxyde en suspension. Cette solution jaune brillant contient du formol, de l'acetone, de l'oxyde de mésityle et du gaz carbonique.

Ces corps sont identifiés comme précedemment.

Pour eviter l'addition d'une trop grande quantité d'eau d'extraction à la solution alcoolique de dinitro 2-4 phénylhydrazine, on peut la concentrer en la distillant très lentement sur petite colonne et en ne conservant que les 10 premiers cm3 qu'on additionnera de quelques gouttes d'H_2SO_4 concentré, ceci dans le but d'éviter l'insolubilisation de l'hydrazine.

III DISTILLATION :

En prenant les précautions indiquées (page 30) lors de l'étude de la stabilité du péroxyde à l'égard de la température, on peut décomposer partiellement le péroxyde et en retirer certains composés volatils.

Les premières gouttes de distillat apparaissent à 50°, et sont incolores. Elles sont suivies par un distillat jaune à jaune vert, d'odeur piquante, passant sans palier net jusqu'à 200°. On note un net ralentissement de la montée de la colonne de mercure entre 92 et 100° mais aucun palier réel.

Les queues sont abondantes (75 %) noires et très visqueuses, le distillat recueilli comporte deux couches : une couche inférieure incolore et une couche supérieure jaune. Par agitation le mélange devient homogène et ne se sépare plus.

Nous avons étudié toutes les fractions du distillat de 10 en 10 degrés, mais à part l'acétone surtout présente dans la première fraction, les autres composés déjà vus se retrouvent partout.

A) Condensation du distillat (50 - 150°) avec la dinitro -2,4 phényl hydrazine.

Quelques cm3 du distillat sont additionnés de 25 cm3 de solution alcoolique à 2 % de 2,4 dinitro phényl hydrazine et à 5 % d'H_2SO_4 concentré. La précipitation est abondante et immédiate.

Après 12 heures de repos, on porte à l'ébullition et filtre les hydrazones insolubles dans l'alcool bouillant.

— Le filtrat (hydrazones solubles) est traité comme il a été indiqué à propos des hydrazones des gaz de purge.

On en sépare et caractérise l'acétone et l'oxyde de mésityle.

— L'insoluble est débarassé de ses impuretés (qui sont principalement la dinitro -2,4 phényl hydrazine et les dinitro -2,4 phényl hydrazones solubles dans l'alcool bouillant) en opérant comme suit :

a) la dinitro -2,4 phényl hydrazine est transformée en hydrazone de l'acétone par action, sur l'insoluble, d'alcool contenant 5 % d'acétone et 2 % d'acide chlorhydrique concentré.

b) les dinitro -2,4 phényl hydrazones solubles dans l'alcool bouillant sont éliminées par trois à quatre lavages dans l'alcool bouillant suivis de filtration à chaud.

L'insoluble ainsi obtenu représente environ 5 % de la masse totale d'hydrazones initiales.

Une trace de ce résidu donne avec la potasse alcoolique une intense coloration violette caractéristique des α bis hydrazones ou osazones (17 - 18 - 19). (Dans les mêmes conditions, les mono hydrazones donnent une coloration rouge intense, tandis que le réactif (dinitro -2,4 phényl hydrazine) ne donne aucune coloration si ce n'est un noircissement léger des cristaux.)

Les α bis hydrazones ainsi séparées ont peu de solvants pratiques Nous avons utilisé le nitrobenzène pour les recristallisations, malgré la difficulté que présente sa faible volatilité. La solubilité des α bis hydrazones dans le nitro benzène est rapide à 50°. Le reprécipitation donne des aiguilles orangées qui après un certain temps (de 12 heures à 8 jours) - se transforment en plaquettes. On filtre.

En séchant, les cristaux perdent leur transparence, et deviennent orangé mat. La même transformation se produit si on les lave à l'alcool.

Pour les plaquettes, les points de fusion observés au bloc maquenne varient de 340 à 356° selon les essais.

L'analyse donne pour l'α bis hydrazone du diméthyl glyoxal

calculé $C_6H_{14}O_8M_8$ C = 43,05 H = 3,14 N = 25,11

trouvé C = 43,04 H = 3,36 N = 25,59

La litterature donne pour l'α bis hydrazone du diméthyl glyoxal des points de fusion allant de 314 à 349°

Nous avons préparé une α bis hydrazone du diméthyl glyoxal en partant de diméthyl glyoxime hydrolysée et nous avons constaté :

1°) un processus de cristallisation tout à fait analogue

2°) le même ternissement par lavage à l'alcool.

3°) Aucune dépression du point de fusion du composé dérivé du péroxyde après mélange avec l'α bis hydrazone pure

4°) Un point de fusion F = 359° (bloc maquenne, non corrigé).

Etude spectrophotométrique des α bis hydrazones

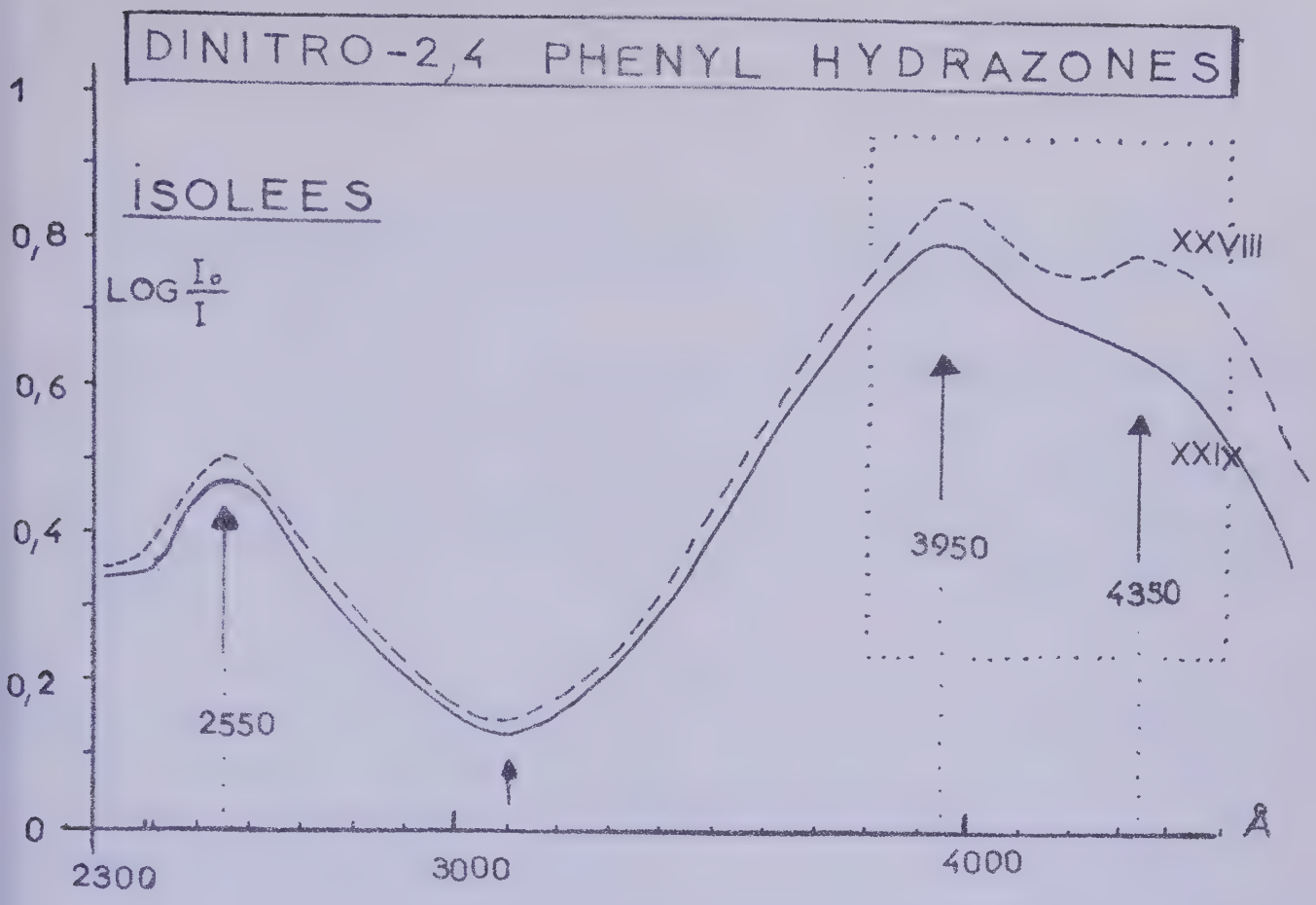
- En solution dans le dioxanne, le précipité étudié présente la courbe caractéristique des α bis hydrazones et en particulier les sommets du diméthyl glyoxal (20)

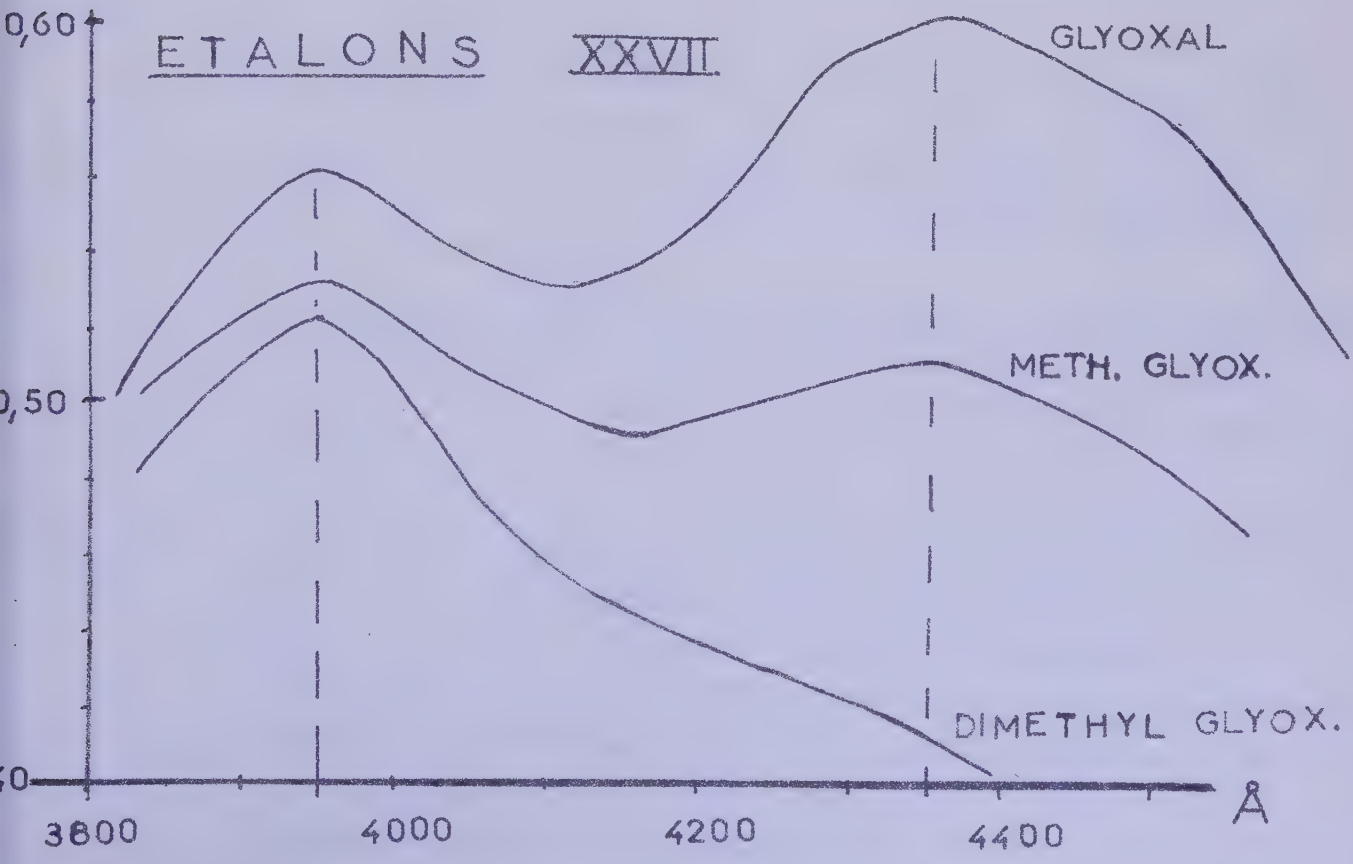
1 = 3930 - 3950 $\varepsilon_I = 4000$

2 = peu marqué à 4350 avec ε_2 légèrement inférieur à ε_1

Les courbes étalons montrent en outre qu'on ne peut faire de confusion entre les α bis hydrazones du glyoxal, méthyl glyoxal, et diméthyl glyoxal grâce aux absorptions différentes vers 4350 Å.

Le précipité étudié ne peut pas être dû à une β dicétone isomère puisque les β dicétones condensées avec la phényl hydrazine ne donnent pas des β bis hydrazones mais des pyrazols substitués absorbant au voisinage de 2350 et 3100 Å (20)


DINITRO-2,4 PHENYL HYDRAZONES
ISOLEES
LOG $\frac{I_0}{I}$
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
XXVIII
XXIX
3950
4350
2550
Å
2300
3000
4000


ETALONS XXVII
0,60
0,50
GLYOXAL
METH. GLYOX.
DIMETHYL GLYOX.
Å
3800
4000
4200
4400

De même les α dicétones qui possèdent des groupes méthylène entre les chromophores se comportent comme 2 hydrazones mono c'est-à-dire absorbent entre 3500 et 3600 Å (20)

Enfin, l'éthyl glyoxal pourrait donner une α bis hydrazone isomère, mais son point de fusion est de 247°.

- En solution, dans la potasse alcoolique, on obtient un sommet caractéristique des α bis hydrazones vers 5600-5700 Å, mais l'étalement de ce sommet ne permet aucune discrimination certaine entre les glyoxals substitués (20)

Nous avons observé au cours de certaines cristallisations de gros cristaux, séparables à la pince et qui par recristallisation fondent à 312°. Leur spectre est analogue à celui du méthyl glyoxal.

Ils ne donnent pas de dépression de point de fusion avec l'α bis hydrazone du méthyl glyoxal pur.

Comme ils sont en très petite quantité nous n'avons pu en rassembler une quantité suffisante pour une analyse.

Nous attribuons à la présence du méthyl glyoxal, les variations de point de fusion de la bis hydrazone du diméthyl glyoxal et les difficultés rencontrées pour la purification de cette dernière. Cependant, ce composé (le méthyl glyoxal) n'a été décelé le plus souvent qu'à l'état de trâces.

Condensation du distillat avec le chlorhydrate de semi carbazide.

Les semi-carbazones présentent sur les hydrazones l'avantage de donner les précipités beaucoup mieux cristallisés n'adhérant pas aux parois, plus faciles à purifier.

En opérant à froid avec le distillat du péroxyde certaines semi-carbazones ne précipitent pas alors que la présence de cétones soit manifeste puisque la dinitro -2,4 phényl hydrazine donne un précipité.

En opérant à chaud, un abondant précipité blanc apparait.

Point de fusion du produit brut : F = 298° au bloc Maquenne

Après plusieurs recristallisations dans l'eau bouillante, dans laquelle il est assez peu soluble, il fond à 305°

Il répond à la formule brute $(CH_3ON_2)n$

Ayant retrouvé un tel composé, quelle que soit la cétone traitée, nous avons pensé à un composé provenant de la décomposition du réactif. Effectivement, une solution de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium (dans l'eau) ou d'acétate de potassium (dans l'alcool), laisse précipiter, après 10 minutes d'ébullition suivies d'un refroidissement brusque, un composé présentant les mêmes caractéristiques.

Condensation du distillat (50-130°) avec le chlorhydrate de S benzyl iso thio uronium

En présence d'acides organiques, le chlorhydrate de S benzyl iso-thio-uronium donne des composés bien cristallisés quoique assez solubles surtout pour les premiers termes :

$$C_6H_5 — CH_2 — S\overset{NH}{\underset{NH_2,\ HCl}{}} + CH_3CO_2H$$

$$\longrightarrow C_6H_5 — CH_2 — S\overset{NH}{\underset{NH_2,\ CH_3CO_2H}{}} + HCl$$

50 cm3 de distillat du péroxyde sont lavés à plusieurs reprises par quelques cm3 d'eau.

La solution aqueuse décantée est aménée à alcalinité par NaOH $_2^N$ puis lavée à l'éther pour éliminer les particules en suspension. La solution aqueuse est concentrée à 4 ou 5 cm3 puis acidifiée par HCl 2 N jusqu'à a pH 6. On filtre et recueille le filtrat dans une solution aqueuse du réactif à 10 %.

La précipitation commence après quelques minutes. Il se forme de fines écailles blanches qui se transforment avec le temps en batonnets à troncatures caractéristiques, souvent groupés en faisceaux.

On recristallise dans le minimum d'eau additionnée de 20 % d'éthanol à chaud.

La solubilité du précipité dans l'eau étant très grande, le précipité ne réapparait que si la solubilité a été faite dans le minimum de solvant.

Point de fusion F = 144° (Tube de Thiele)

Des essais dans les mêmes conditions avec de l'acide acétique pur donnent un composé qui présente le même type de cristaux, une analyse élemen - taire semblable, un même point de fusion et aucune dépression par mélange avec le composé isolé à partir du péroxyde.

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU DISTILLAT.

Nous avons etudié toutes les fractions du distillat au spectro-photométre :

- l'oxyde de mésityle se retrouve dans presque tous les essais, ce qui n'a rien de surprenant puisque c'est un composé très facile à déceler ($\varepsilon = 8000$) qui donc passe rarement inaperçu même pour de très faibles concen-trations; d'autre part, c'est un corps très facilement entrainable par distil-lation.

- l'acetone a pu quelques fois être mise en évidence. Mais, il faut pour celà des solutions assez concentrées (de l'ordre de plusieurs gram-mes par litre) car son coefficient $\varepsilon = 16$.

- Pour la même raison les dicétones n'ont pu être identifiées d'une manière indubitable.

TECHNIQUES D'HYDROGENATION

Le peroxyde utilisé pour l'hydrogénation a été préparé vers 10-15° pour limiter la formation des produits de décomposition qui accompagnent toujours sa préparation. Après hydrogénation qui dépolymérise le péroxyde et fait apparaitre des fonctions alcools aux points de coupures, comme nous l'avons vu (Page 44), on traite par le tétraacétate qui oxyde ces fonctions alcools en aldéhydes ou cétones. On isole ensuite les composés carbonyles à l'etat d'hydrazones.

10 grammes de peroxyde en solution dans 100 cm3 d'acide acétique cristallisable sont soumis à l'action de l'hydrogène moléculaire en présence de 1 gramme de noir de Palladium.

La quantité d'hydrogène fixé est fonction de la pression, mais même sous 120 kg par cm2 on récupère toujours du péroxyde non hydrogéné. Sous 100 Kg par cm2, pression à laquelle nous avons généralement opéré, le rendement est de 90 %.

On sépare le catalyseur par filtration et on additionne le filtrat d'un léger excès de tetraacetate de plomb. On agite à froid pendant 24 heures filtre le tétraacetate en excès, précipite le plomb par action d'acide sulfhydrique sec, filtre. Pour caractériser les composés carbonylés, on ajoute au filtrat une solution de 2,4 dinitro phényl hydrazine. On porte à l'ébullition 1/2 heure, il apparait un abondant précipité orangé qu'on filtre à chaud. Ce précipité A est recristallisé dans le nitrobenzène : F = 312°, aucune dépression du point de fusion avec l'α bis hydrazone du méthyl glyoxal.

Par spectrophotométrie on obtient les sommets caractéristiques de l'α bis hydrazone du méthyl glyoxal.

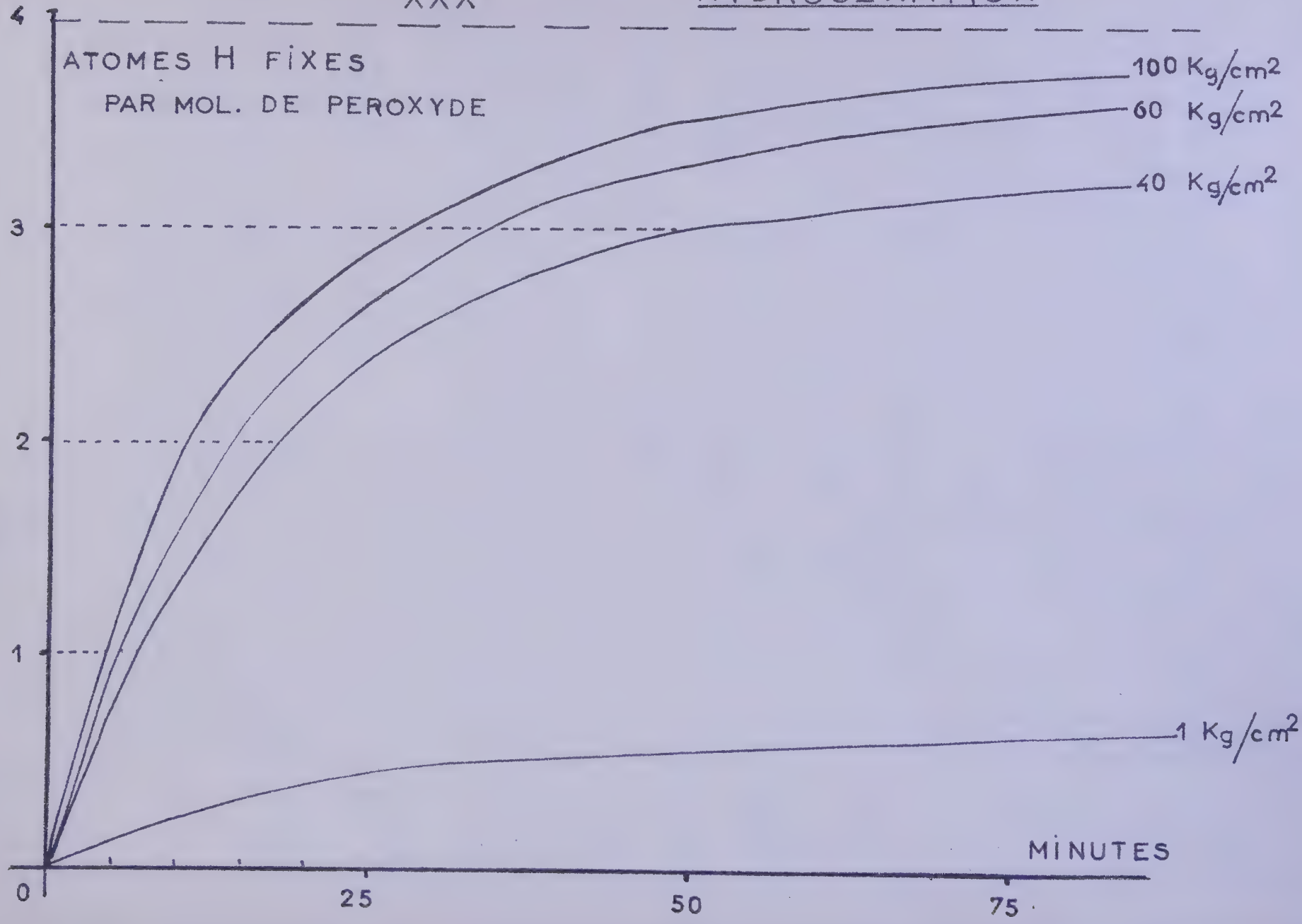
Le filtrat reprécipite rapidement au refroidissement. Le précipité qui apparait donne une coloration rouge avec la potasse alcoolique prouvant la présence d'une mono hydrazone.

Point de fusion brut F = 225°.

On lave rapidement plusieurs fois par l'alcool chaud contenant quelques gouttes d'acide sulfurique.

XXX

HYDROGENATION



On recristallise dans l'alcool ou le benzène dans lequel le précipité est très soluble. Le point de fusion est très peu modifié.

Le précipité reste orangé brun, il est très mal cristallisé.

Le spectre de cette hydrazone est identique à celui de la dinitro -2,4 hydrazone de l'α méthyl acroleïne. Un sommet (3700 - 3725 Å) dénote en effet la présence d'une conjugaison

$$C = C - C = N$$

qui n'existe pas dans les hydrazones saturées qui, elles, absorbent vers 3500 - 3600 Å (21).

La solution qui filtre après élimination du précipité fondant à 225°, est concentrée pour essayer de faire précipiter d'autres hydrazones, plus solubles. Mais l'ébullition accentue la teinte foncée qu'avait déjà prisela solution lors de la première ebullition. Cette première ebullition était pourtant nécessaire car les α bis hydrazones se forment beaucoup plus rapidement à l'ébullition.

De cette solution concentrée on ne retire que des précipités goudronneux mal cristallisés, très difficiles à purifier.

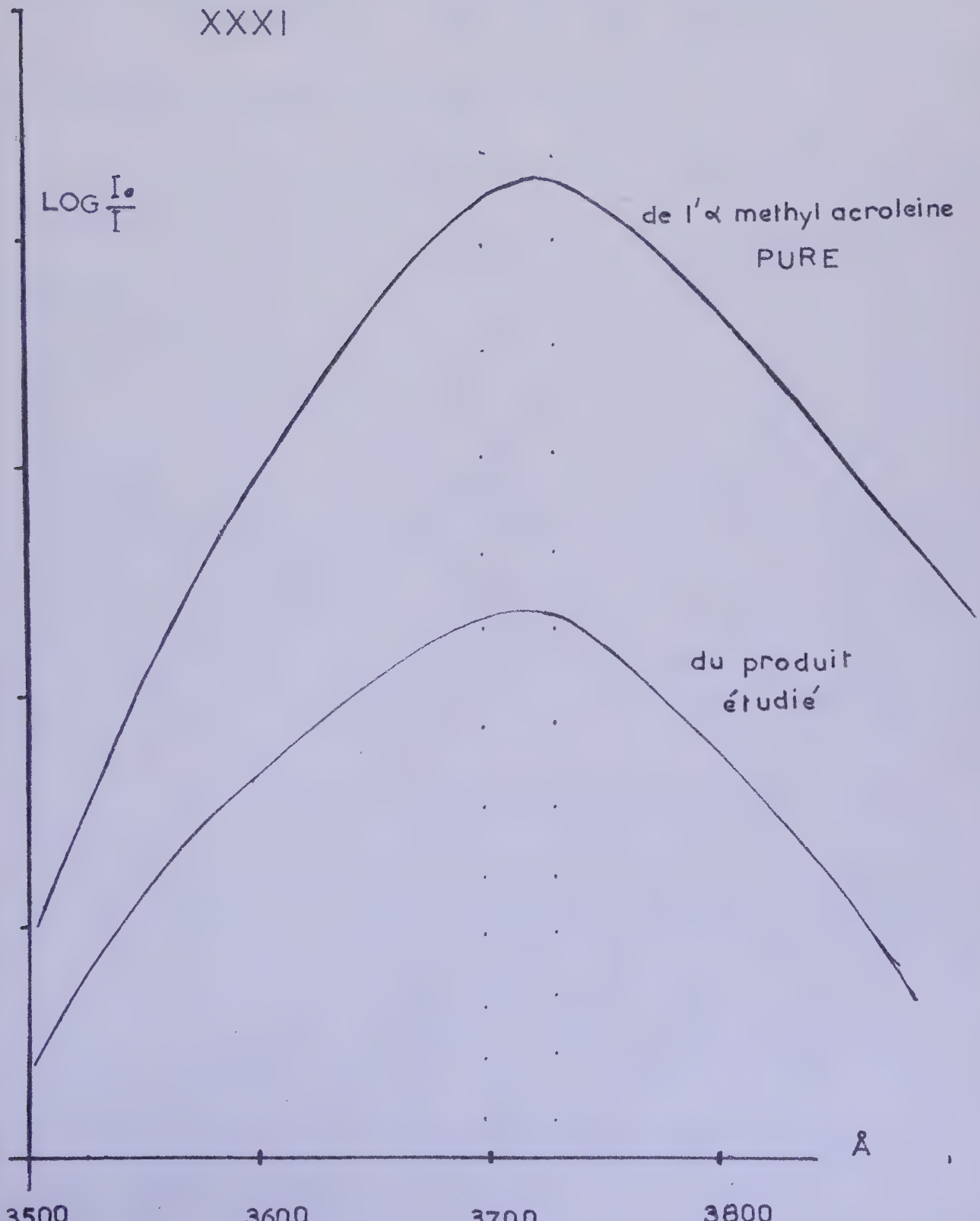
Nous avons alors employé un procédé un peu différent : la solution acétique de peroxyde hydrogéné est traitée au tétraacétate de plomb et distillée sur petite colonne.

50 cm3 de solution ainsi distillée, laisse passer entre 20 et 115° 2 à 3 cm3 de têtes sans palier marqué.

Ces têtes sont reçues dans une solution à 2 % de dinitro -2,4 phényl hydrazine et 5 % d'acide sulfurique dans l'alcool.

On porte à l'ébullition la solution et maintient à reflux pendant 5 heures. On filtre à chaud. La partie insoluble recristallisée dans le nitro-benzène présente tous les caractéres de l'α bis hydrazone du méthyl glyoxal. Le filtrat reprécipite rapidement au refroidissement F = 227°-8° brut. Ce dernier précipité rapidement séparé, a, après recristallisation dans l'alcool où le benzène (dans lequel il est très soluble) un point de fusion de 236° et ne donne aucune dépression de point de fusion en mélange avec un échantillon de dinitro -2,4 phényl hydrazone de l'α méthyl acroleine pure.

DINITRO-2,4 PHENYL HYDRAZONES



Enfin, on isole un précipité assez soluble dans l'alcool qui est la dinitro -2,4 phényl hydrazone du formol. Le formol est d'ailleurs reconnu par son odeur caractéristique tout au début de la distillation.

Dans ces produits de tête nous n'avons pas isolé d'acétone.

RECHERCHE DU DIMETHYL -2,4 HYDROXY -4 PENTANAL

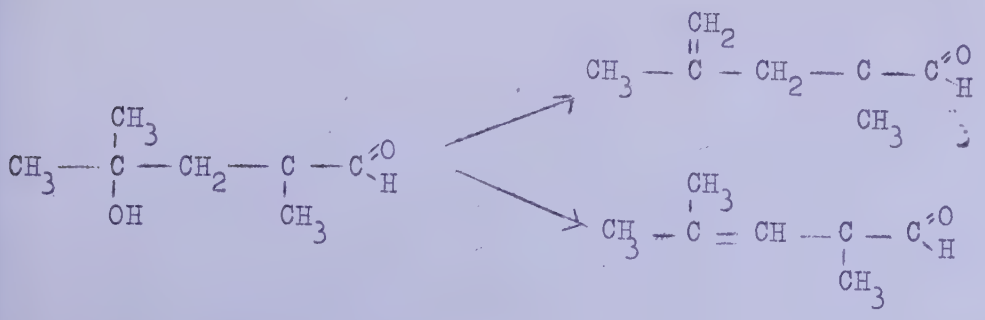
Il nous faut partir d'un carbure peu oxydé dans lequel une double liaison reste encore intacte.

Nous avons donc préparé un péroxyde n'ayant fixé que 0,1 à 0,2 molécules d'oxygène par molécule. Ce péroxyde hydrogéné tel quel (c'est-à-dire en mélange avec le carbure libre) traité au tétraacétate de plomb, puis à l'hydrogène sulfuré est mélangé à une solution de dinitro phényl hydrazine à froid. On laisse 24 heures au repos, puis on évapore les 9/10 du liquide, à froid,. Il apparait un précipité qu'on filtre, reprend par l'alcool. On réévapore au 9/10, filtre. Ces opérations ont pour but d'éliminer le péroxyde qui n'a pas été hydrogèné, péroxyde que nous rendons responsable des goudronnements observés précédemment à chaud. On dissoud le précipité final dans l'alcool et fait bouillir à reflux 5 heures. On filtre à chaud, pour éliminer l'~~x~~ bis hydrazone du méthyl glyoxal qui s'est formée(très peu) Le filtrat reprécipite très lentement et on peut isoler, après plusieurs recristallisations dans le cyclohexane, un composé cristallisé en écailles torsadées comme des copeaux :

F = 94° analyse : trouvé C = 53,44 H = 5,93

pour $C_{13}H_{16}O_4M_4$ calculé C = 53,42 H = 5,47

Nous pensons en effet que le composé isolé n'est pas l'alcool que nous cherchons mais le dérivé éthylénique provenant de sa déshydratation



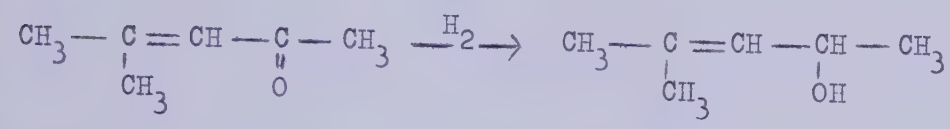
ESSAIS DIVERS

ESSAIS DE PREPARATION DU DIMETHYL -2,4 PENTENE -3 AL -1

Ce composé n'étant pas signalé dans la littérature, nous avons imaginé, pour le préparer le processus suivant :

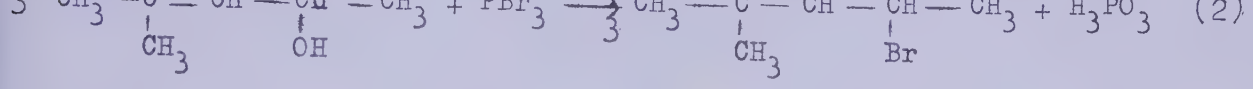
l'oxyde de mésityle est hydrogéné par isopropylate d'aluminium (22) qui réduit la fonction alcool sans toucher à la double liaison (23) (24)

On obtient donc l'hydroxy -4, méthyl -2 pentène -2



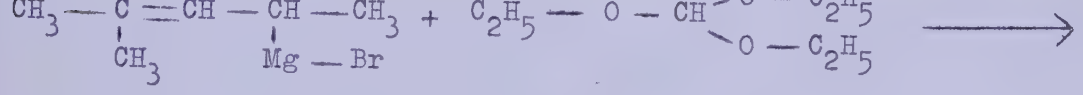
(1)

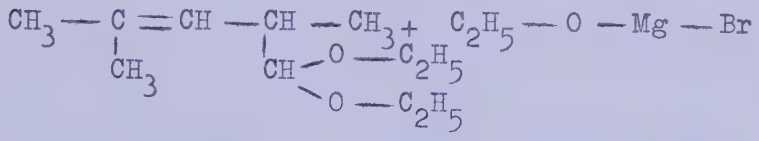
Cet alcool ethylénique est ensuite transformé en dérivé bromé par action du tribromure de phosphore en présence de pyridine (25)



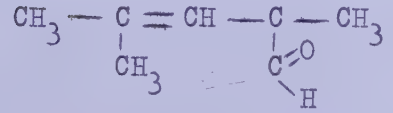
(2)

Par action de ce dérivé bromé sur le magnésium dans l'éther anhydre on obtient l'halogénure de méthyl magnésium correspondant que l'on condense avec l'orthoformiate d'éthyle





L'hydrolyse de ces composés donnerait



composé cherché

+ C_2H_5-OH + $MgBr_2$ + $Mg(OH)_2$

Au point de vue experimental, la préparation de l'isopropylate d'Al, de l'alcool (réaction 1) et du dérivé bromé (réaction 2) a pu être effectuée avec les rendements prévus.

Mais, quand on fait réagir le dérivé bromé sur le magnésium après amorçage avec un cristal d'I2ou quelques gouttes de bromure d'éthyle, on ne note qu'un effet thermique très faible.

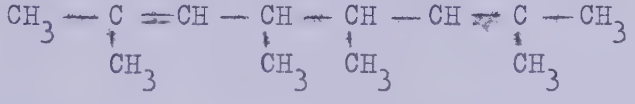
L'éther ortho-formique additionné par la suite ne produit aucune réaction apparente.

On hydrolyse, décante, chasse l'éther, Le résidu, rose violacé, distille avec un palier très net à 68°/13 mm- ce qui correspond à aucun des corps réagissants- en donnant un liquide inodore coloré en rose. Il faut noter que ce liquide perd sa couleur à chaud, et la retrouve à froid.

Le distillat hydrolysé par H_2SO_4 à différentes concentrations (du qaurt au vingtième) ne donne aucun précipité avec une solution de dinitro -2,4 phenyl hydrazine.

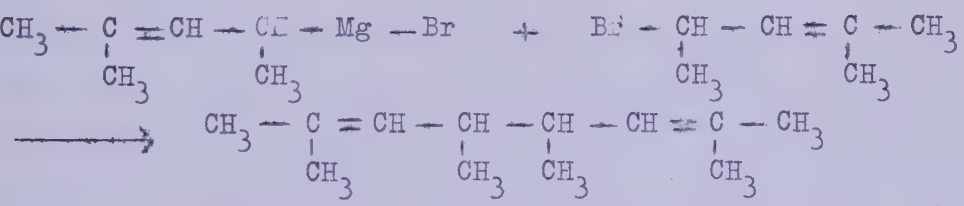
Analyse : trouvé : C = 86,44 H = 13,26

cette analyse semble correspondre au carbure de duplication



Calculé C = 86,74 H = 13,25

En effet, le dérivé bromé peut réagir sur le dérivé magnésien pour donner le carbure de duplication



Pour tenter eventuellement d'éviter cette réaction parasite, nous avons voulu que, dès sa formation, le dérivé magnésien soit au contact du dérivé antagoniste, c'est à-dire l'orthoformiate et pour réaliser ces conditions nous avons additionné très lentement le dérivé bromé (en solution dans 10 fois son volume d'éther) sur du magnésium en excès (10 fois la quantité théorique) (26) ce magnésium etant placé dans de l'éther contenant déjà l'orthoformiate également en excès (8 fois la quantité théorique).

Ainsi, une molécule de dérivé magnésien à peine formée, a de plus grandes chances de se trouver au contact d'une molécule d'orthoformiate que d'une molécule de dérivé bromé encore intacte.

L'expérience n'a pas confirmé ces vues et le composé cherché n'a pu être préparé par ce moyen.

RECHERCHE DE L'α METHYL ACROLEINE

Nous n'avons jamais pu caractériser l'α méthyl acroleine sous forme d'hydrazone dans les produits de décomposition thermique.

Nous avons alors entrepris sa recherche systèmatique, par spectrophotométrie, à tous les stades de l'oxydation et de la décomposition.

L'α méthyl acroleine absorbe sélectivement à 2200 Å alcool ($E = 5000$). Nous n'avons jamais décelé de sommet à cette longueur d'onde, si ce n'est une légère augmentation de l'absorption aux environs de 2180 Å dans l'épaulement que présente l'absorption du péroxyde entre 2100 et 2350 Å

En supposant même que cette absorption soit uniquement dûe au corps cherché, la concentration serait de l'ordre de 10^{-5} gramme par litre.

Nous pouvons supposer que l'α méthyl acroleine se forme et qu'elle réagit aussitot. Nous avons donc dans le but de connaitre ses transformations, mis en contact l'α méthyl acroleine pure (débarassée de son stabilisant commercial par distillation) et de l'oxygène à 50°.

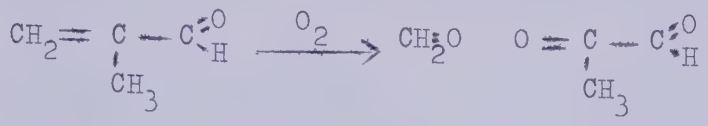
Après quelques minutes d'induction la réaction démarre, passe rapidement par un maximum puis s'arrête car le mélange réactionnel se prend en masse.

Pour éviter, cette prise en masse on ajoute dès le début, quelques cm3 de CH_3CO_2H concentré qui jouele rôle de solvant.

Quand l'absorption est terminée, l'addition d'eau, même en très petite quantité, provoque l'apparition d'un abondant précipité blanc d'aspect cristallin, d'acide polyméthacrylique.

Dans le péroxyde, jamais aucune trace de ce corps n'a été remarquée et nous avons controlé que cet acide n'était pas soluble dans le péroxyde :

La deuxième réaction que peut donner l'α méthyl acroleine en présence d'un oxydant est la formation de formol et de méthyl glyoxal



Ces deux corps ont été identifiés dans le mélange mais en très petite quantité ce qui montre que la formation d'acide est la réaction principale.

Un comportement similaire est signalé pour la crotonaldéhyde (ou β méthyl acroleine). Le rendement en acide de 80 % (10)

ETUDE DE LA DINITRO -2,4 PHENYL HYDRAZONE DE LA METHYL -4 PENTANONE -2

La méthyl -4 pentanone -2 se forme très probablement quand on hydrogène le peroxyde (page 46). Nous n'avons cependant pas pu identifier cette dernière dans le mélange réactionnel. Pour faciliter sa caractérisation et étudier les propriétés de son hydrazone nous avons préparé un échantillon de comparaison par hydrogénation à 200° de l'oxyde de mésityle (27) en présence de nickel divisé (28)

La méthyl -4 pentanone -2 obtenue se présente sous la forme d'un liquide jaune très pale, d'odeur agréable Eb / 760 = 115-116°, accompagné de traces d'oxyde de mésityle n'ayant pas réagi, et qu'il est difficile d'éliminer par distillation.

Avec la dinitro -2.4 phényl hydrazine on obtient une hydrazone cristallisée en écailles miroitantes rouge-orangées. F = 95° très soluble dans tous les solvants usuels.

Cette grande solubilité permet de la purifier facilement de l'hydrazone de l'oxyde de mésityle qui se forme en même temps et qui, elle, est très soluble (dans l'éthanol) en particulier.

Cette extrême solubilité est par contre un handicap quand il s'agit de séparer l'hydrazone de la méthyl - 4 pentanone -2 d'un mélange complexe. Il faut alors concentrer les solutions à petit volume, ce qui nous a toujours donné, des résidus visqueux desquels nous n'avons rien pu retirer.

Nous attribuons nos échecs dans la recherche de la méthyl -4 pentanone -2 à la grande solubilité de son hydrazone, qui rend vraiment très difficile sa caractérisation lorsqu'elle est en petite quantité et accompagnée de substances non cristallisables.

CONCLUSIONS

Le présent travail avait été entrepris dans le but de préparer et d'isoler le peroxyde formé par action de l'oxygène moléculaire sur le diméthyl -2.4 pentadiène -1.3 afin de pouvoir ensuite en déterminer la structure.

Dans une première partie nous avons mis au point la préparation de la matière première (diméthyl -2.4 pentadiène -1.3)

Dans une seconde partie, nous avons déterminé les conditions de fixation de l'oxygène par ce carbure :

Nous avons successivement étudié l'action de différents facteurs et nous avons pu constater que :

En ce qui concerne les facteurs physiques :

- la fixation de l'oxygène est favorisée par les rayons U.V. et l'élévation de la température, la vitesse optimum etant atteinte vers 50°
- Parmi les catalyseurs chimiques (sels de cobalt, de vanadium, de manganèse, etc ...) seul le peroxyde lui-même a une action, ce qui explique l'allure autocatalytique des courbes d'oxydation.
- Dans les meilleures conditions nous n'avons pu obtenir de fixation d'oxygène correspondant à la saturation des deux doubles liaisons.

En troisième lieu, d'après les travaux antérieurs sur les peroxydes polymères, nous avons tenté de prévoir les différentes structures possibles du peroxyde formé et nous avons retenu six possibilités.

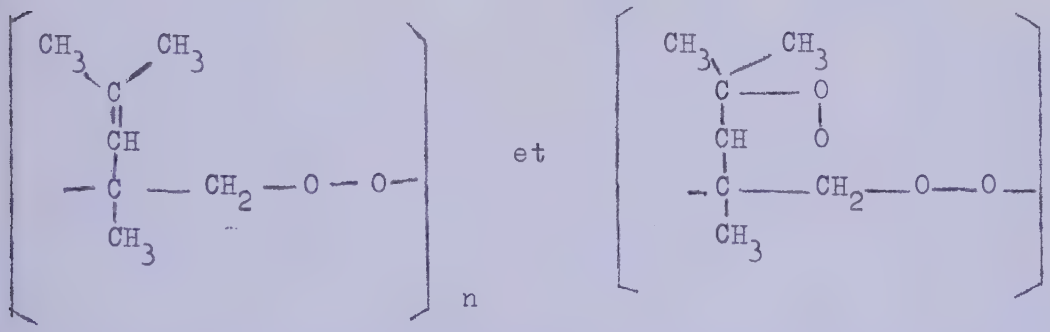
L'étude experimentale qui constitue la quatrième partie, nous a montré que dès sa formation, le peroxyde etait accompagné de produits de décomposition.

Ces produits de décomposition et ceux engendrés par l'hydrogénation catalytique du peroxyde nous ont permis de prévoir sa structure.

Ces différents composés n'existant parfois qu'à l'état de traces dans les mélanges complexes, leur identification était difficile, aussi pour la rendre plus certaine, nous avons préparé leurs dérivés caractéristiques, qui pour certains etaient inconnus ou mal déterminés. Les échantillons de comparaison que nous avons préparés nous ont permis l'identification des produits obtenus à partir du peroxyde.

L'identification a été, en outre, systématiquement contrôlée par une étude spectrophotométrique.

EN conclusion de notre travail nous pensons que le peroxyde qui se forme à partir du diméthyl -2.4 pentadiène -1.3 correspond aux formules



qui représentent une même structure a différents stades d'oxydation.

Une deuxième structure, correspondant à la copolymérisation en 1.4 n'a pu être établie de façon assez satisfaisante pour être proposée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. JACQUEMAIN — Thèse Doctorat Sciences - PARIS 1943

(2) BODROUX-TABOURY — Bull. Soc. Chim. 1908,3,829

(3) Synthèses organiques (COLLONGES) - 1935. Vol. 1 (MASSON et Cie - PARIS)

(4) BODENDORF — Arch. Pharm. Ber. 1933,271,1

(5) KERN-STALMAN — Makro. Chem. 1951,7,199

(6) KAWAHARA — J. Am. Chem. Soc. 1957,79,1447

(7) Ste CLAIRE DEVILLE — C.R. 1861, 53, 199

(8) HANDY-ROTHROCK — J. Am. Chem. Soc. 1958,80, 5306

(9) MILLER-MAGO — J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 1017

(10) L.N. OWEN — J. Am. Chem. Soc. 1943, , 463

(11) HURD-CHRIST — J. Org. Chem. 1936, 1, 141

(12) CRIEGEE — Beritchte. 1931,64,260

(13) WOODWARD — J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 1123

(14) WOODWARD — J. Am. Chem. Soc. 1942, 64, 72 et 76

(16) KARNOTJITSKY — Peroxydes organiques (HERMANN-PARIS 58)p. 101

(17) H.H. STRAIN — J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 758

(18) BARRENSCHEN-DREGAS — Biochem. Z. 1931, 233, 305

(19) MEUBERG-KOBEL — Biochem. Z. 1928, 203, 463

(20) L. JONES - C. KINNEY — J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 105

(21) GILLANN-STERN — Electronic absorption spectroscopy p. 121

(22) HAKON LUND — Beritchte. 1937, 70, 1520

(23) A.K. MACBETH - J. A. MILLS — J. Chem. Soc. 1949, , 2648

(24) ROUVE-STOLL — Helv. chem. act. 1947, 30, 2218

(25) ROUVE-STOLL — Helv. Chem. Act. 1947, 30, 2218

(26) GILLMAN, GLUMPHY — Bull. Soc. Chim. 1928, 43, 1323

(27) SABATIER — Ann. Chim. 1909, 16, 79

(28) TANAKA — Ann. Chim. 1928, 9, 13

TANAKA — Chem. Zeit. 1924, 48, 25